

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-167257

(43)Date of publication of application : 11.06.2002

(51)Int.CI. C04B 24/26
C04B 24/02
C04B 24/06
C04B 24/10
C04B 24/38
C08F 8/44
C08F220/28
C08F290/06
// C04B103:40

(21)Application number : 2001-284445

(71)Applicant : KAO CORP

(22)Date of filing : 19.09.2001

(72)Inventor : SHIBA DAISUKE
SATO HARUYUKI
YAMATO FUJIO

(30)Priority

Priority number : 2000283349 Priority date : 19.09.2000 Priority country : JP

(54) CEMENT DISPERSANT

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a cement dispersant preventing slump loss at high temperature while keeping high fluidity at filling.

SOLUTION: The cement dispersant obtained by copolymerizing the specific polymer (A1) such as an ethylenic unsaturated carboxylic acid derivative having polyoxyalkylene group and the specific polymer (A2) such as (meth)acrylic acid, contains at least one compound selected from a group consisting of a copolymer mixture, the mole ratio (A1)/(A2) of which is changed at least one time in the middle of reaction, a salt of the copolymer mixture obtained by neutralizing by alkali, oxycarboxylic acid or its salt, saccharides and sugar-alcohol.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

* NOTICES *

JPO and NCIPPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

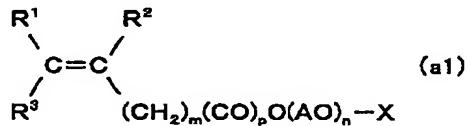
1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

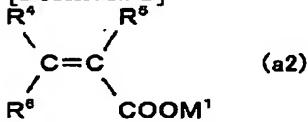
[Claim 1] Carry out copolymerization of at least one sort (A2) of a monomer expressed with at least one sort (A1) of a monomer expressed with the following general formula (a1), and the following general formula (a2), and it is obtained. And below copolymer mixture salt [that neutralized with alkali the copolymer mixture or this copolymer mixture from which said monomer (A1) and mole-ratio (A1)/(A2) of (A2) are changing in the middle of the reaction once [at least] The cement dispersing agent containing the compound (B) more than a kind chosen from the group which becomes] called copolymer mixture (A) in both from hydroxy acid or its salt, a saccharide, and sugar-alcohol.

[Formula 1]



(The inside of a formula, the oxy-alkylene group of the number AO:carbon numbers 2-4 of R1, an R2:hydrogen atom, the number R3:hydrogen atom of methyl-group m:0-2, -COO(AO) nXp:0, or 1, or several X of oxy-styrene radical n:2-300: Express a hydrogen atom or the alkyl group of carbon numbers 1-18.)

[Formula 2]



(The inside of a formula, R4-R6: It is a hydrogen atom, a methyl group, or $(\text{CH}_2)_m\text{COOM}^2$, and m $(\text{CH}_2)_m\text{COOM}^2$ may form COOM^1 or other $m(\text{CH}_2)_m\text{COOM}^1$, and an anhydride, and M1 and M2 of those radicals do not exist in that case.)

M1, M2: Express a hydrogen atom, alkali metal, alkaline earth metal, ammonium, an alkylammonium radical, or the number of permutation alkylammonium radical m:0-2.

[Claim 2] The cement dispersing agent according to claim 1 which has the average weight ratio (XI) of a monomer (A2) to all the monomers for manufacturing copolymer mixture (A) in the range of 1-30 (% of the weight).

[Claim 3] The cement dispersing agent according to claim 1 or 2 whose hydroxy acid is more than a kind chosen from a gluconic acid, glucoheptonic acid, an arabonic acid, a malic acid, and a citric acid.

[Claim 4] The cement dispersing agent of claim 1-3 whose saccharide is a compound more than a kind chosen from monosaccharide, oligosaccharide, and polysaccharide given in any 1 term.

[Claim 5] The cement dispersing agent of claim 1-4 whose sugar-alcohol is a sorbitol given in any 1 term.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIP are not responsible for any
damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to a cement dispersing agent.

[0002]

[Description of the Prior Art] As a cement dispersing agent, the copolymer (henceforth an acrylic-acid system) manufactured from the polyalkylene glycol monochrome (meta) acrylic ester system monomer and the acrylic-acid (meta) system monomer is known. In this kind of copolymer, it is changing the number of addition mols (it expressing with n hereafter) and monomer ratio of alkylene oxide (it is called Following AO), and it is indicated that it is possible to give the characteristic engine performance (JP,58-74552,A, JP,8-12396,A, etc.). Such a polycarboxylic acid system cement dispersing agent of AO addition mold is excellent in cement dispersibility, the fluidity of the fresh condition of a cement constituent, segregation resistance, and hardening on-the-strength manifestation nature compared with the cement dispersing agent of the naphthalene system used from the former, or a melamine system. Furthermore, in this industry, about this AO addition type of polycarboxylic acid system cement dispersing agent, examination which raises those engine performance, such as high pump pumpability and versatility corresponding to diversification of manufacture conditions, is advanced, and we found out that these engine performance improved by adjusting a copolymerization ratio (Japanese Patent Application No. No. 361108 [11 to]).

[0003]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] However, the further improvement in the fluid fall (slump loss) prevention ability with the passage of time under the elevated temperature to which concrete temperature exceeds 30-degree-C order is desired. Especially, in a system with required maintaining a high fluidity also at the time of restoration, the slump loss under an elevated temperature poses a very big problem like the remarkable hi-performance concrete of spread through common freshly mixed concrete, freshly mixed concrete, and precast concrete.

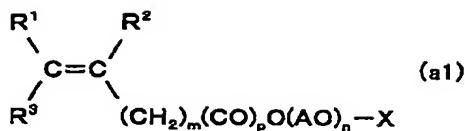
[0004] It is offering the cement dispersing agent which can prevent the slump loss under an elevated temperature, the technical problem of this invention having the versatility over diversification of manufacture conditions etc., and maintaining the high fluidity at the time of restoration.

[0005]

[Means for Solving the Problem] This invention carries out copolymerization of at least one sort (A2) of a monomer expressed with at least one sort (A1) of a monomer expressed with the following general formula (a1), and the following general formula (a2), and is obtained. And below copolymer mixture salt [that neutralized with alkali the copolymer mixture (A) or this copolymer mixture from which said monomer (A1) and mole-ratio (A1)/(A2) of (A2) are changing in the middle of the reaction once [at least] the compound more than a kind chosen from the group which becomes] called copolymer mixture (A) in both from hydroxy acid or its salt, a saccharide, and sugar-alcohol -- it is related with (B [it is hereafter called the (B) component]).

[0006]

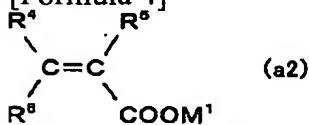
[Formula 3]



[0007] (The inside of a formula, the oxy-alkylene group of the number AO:carbon numbers 2-4 of R1, an R2:hydrogen atom, the number R3:hydrogen atom of methyl-group m:0-2, -COO(AO) nXp:0, or 1, or several X of oxy-styrene radical n:2-300: Express a hydrogen atom or the alkyl group of carbon numbers 1-18.)

[0008]

[Formula 4]



[0009] (The inside of a formula, R4-R6: It is a hydrogen atom, a methyl group, or $(\text{CH}_2)_m\text{COOM}'$, and $m(\text{CH}_2)_1\text{COOM}'$ may form COOM' or other $m(\text{CH}_2)_1\text{COOM}'(s)_2$, and an anhydride, and M1 and M2 of those radicals do not exist in that case.)

M1, M2: Express a hydrogen atom, alkali metal, alkaline earth metal, ammonium, an alkylammonium radical, or the number of permutation alkylammonium radical m1:0-2.

[0010]

[Embodiment of the Invention] [Copolymer mixture (A)] as a monomer (A1) expressed with the general formula (a1) used for manufacture of copolymer mixture (A) A methoxy polyethylene glycol, a methoxy polypropylene glycol, A methoxy polybutylene glycol, a methoxy polystyrene glycol, A piece end alkyl blockade polyalkylene glycol and acrylic acids (meta), such as an ethoxy polyethylene polypropylene glycol, An esterification (half) object with a maleic acid, and a etherification object with allyl alcohol (meta), An acrylic acid, a maleic acid, the ethylene oxide to allyl alcohol (meta), and a propylene oxide addition product are used preferably, R3 has a desirable hydrogen atom, and, as for m, 0 is [p / 1] and (meta) desirable. It is the esterification object of alkoxy ** especially a methoxy polyethylene glycol, and an acrylic acid (meta) more preferably.

[0011] AO addition mol several n of the monomer (A1) expressed with a general formula (a1), when it becomes small, it is in the inclination for a cure rate, dispersibility, and viscosity to be reduced, and if n becomes large, these will tend to increase. Therefore, what is necessary is just to choose n in all as the target engine performance.

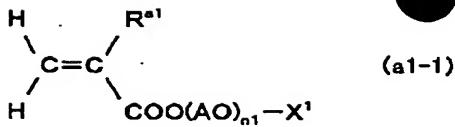
[0012] For example, when thinking the early-age-strength manifestation nature of concrete as important, it is desirable that it is $80 \leq n$ and they are [$100 \leq n$ and] $110 \leq n$ most preferably preferably [it is more desirable and] to $90 \leq n$ and a pan. moreover -- since dispersibility falls and the polymerization nature at the time of being manufacture also falls in $300 \leq n$ -- more -- desirable -- $n \leq 200$ -- further -- desirable -- $n \leq 150$ -- it is $n \leq 130$ especially preferably.

[0013] the case where viscous reduction of concrete is thought as important -- $2 \leq n \leq 100$ -- desirable -- more -- desirable -- $5 \leq n \leq 80$ -- further -- desirable -- $5 \leq n \leq 50$ -- it is $5 \leq n \leq 30$ most preferably.

[0014] When it is required to have early-age-strength manifestation nature and viscous reduction, it is desirable to copolymerize the big thing of n and a small thing, and it is desirable especially as a monomer (A1) to use together the monomer (A1-2) expressed with the monomer (A1-1) and the following general formula (a1-2) which are expressed with the following general formula (a1-1).

[0015]

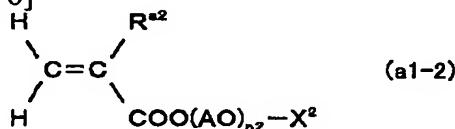
[Formula 5]



[0016] (the inside of a formula, a R_{a1}:hydrogen atom or the oxy-alkylene group of the methyl group AO:carbon numbers 2-4, or an oxy-styrene radical -- desirable -- several X [of carbon numbers 2-3] of oxy-alkylene group n₁:12-300 -- 1:hydrogen atom or the alkyl group of carbon numbers 1-18 -- a hydrogen atom or the alkyl group of carbon numbers 1-3 is expressed preferably.)

[0017]

[Formula 6]



[0018] A hydrogen atom or a methyl group AO: Ra2: the inside of a formula, the oxy-alkylene group or oxy-styrene radical of carbon numbers 2-4, preferably oxy-alkylene group [of carbon numbers 2-3] n the number of 2:2-290 (however, the relation of n₁ in a general formula (a1-1) -- n₁>n₂ and (n₁-n₂) >=10 -- desirable -- >=30 -- it is >=50 still more preferably.)

X2: a hydrogen atom or the alkyl group of carbon numbers 1-18 -- express a hydrogen atom or the alkyl group of carbon numbers 1-3 preferably..

[0019] in this case, both average weight ratio -- desirable -- /(A1-1) (A1-2) =0.1-8 -- it is 0.2-2.5, and being in the range of 0.4-2 preferably especially more preferably. In addition, this average weight ratio is the average of the weight ratio of all the monomers used for a reaction.

[0020] moreover, reaction mole-ratio [of a monomer (A1-1), (A1-2), and (A2)] [(A1-1) + (A1-2)]/(A2) -- desirable -- this mole ratio before and behind change -- at least -- or [any] -- 0.02-4 -- it is 0.05-2.5, and being in the range of 0.1-2 preferably especially still more preferably. This mole ratio before and behind change is being in these range most preferably [both].

[0021] Under such conditions, it is desirable that it is 12 <=n₁ <=300, 2 <=n₂ <=290, and n₂+10 <=n₁, and if it is n₂+50 <=n₁ preferably [it is more desirable and] to n₂+30 <=n₁ and a pan, both engine performance will be notably discovered. further -- desirable -- 80<=n -- 1<=300 and 2 <=n<50 -- more -- desirable -- 100<=n -- 1<=300 and 2 <=n<30 -- especially -- desirable -- 110<=n -- it is choosing 1<=300 and 2 <=n<10 to n₁ and n₂.

[0022] moreover, as a monomer (A2) expressed with the general formula (a2) used for manufacture of copolymer mixture (A) Monocarboxylic acid system monomers, such as an acrylic acid and a crotonic acid, a maleic acid, (Meta) Dicarboxylic acid system monomers, such as an itaconic acid and a fumaric acid, these anhydrides, or a salt, For example, the monochrome by which an alkali-metal salt, an alkaline-earth-metal salt, ammonium salt, and a hydroxyl group may be permuted, JI and trialkyl (carbon numbers 2-8) ammonium salt -- desirable -- more -- desirable -- an acrylic acid (meta), a maleic acid, and a maleic anhydride -- they are acrylic acids (meta) or these alkali-metal salts still more preferably.

[0023] Although copolymer mixture (A) makes the above-mentioned monomer (A1) react preferably by the mole ratio of the range of /(A1) (A2) =0.02-4 and is obtained, these mole-ratio (A1)/(A2) is changing in the middle of the reaction once [at least] (A2). And it is desirable to use together the copolymer mixture (A-2) obtained by average weight ratio (XII) which is different from the average weight ratio (XI) of a monomer (A2) to all the monomers for manufacturing copolymer mixture (A-1) among copolymer mixture (A) in this invention. Copolymer mixture (A-2) namely, the above-mentioned monomer (A1) (A2) It is the copolymer mixture which was made to react preferably by the mole ratio of the range of /(A1) (A2) =0.02-4, and was obtained. These mole-ratio (A1)/(A2) is changing in the middle of the reaction once [at least]. The average weight ratio (XII) of a monomer (A2) to all the

monomers for manufacturing this copolymer mixture (A-2) differs from the average weight ratio (XI) of copolymer mixture (A-1). As for an average weight ratio, it is desirable that it is expressed with the total quantity of a monomer (A2) / [amount of all monomers] x100 (% of the weight), and is in the range of 1-30 (% of the weight), respectively. In addition, this average weight ratio may be called below "average weight (A2) ratio." moreover, this average weight ratio (XI) and (XII) -- at least 1.0 (% of the weight) -- it is still more desirable at least 2.0 (% of the weight) and to carry out 3.0 (% of the weight) differences at least especially. In addition, although the average weight ratio (XI) should just differ from (XII) in this invention even if the monomer (A1) used for manufacture differs from the class of (A2) with copolymer mixture (A-1), it is desirable to use the thing of a monomer (A1) and the class same as (A2) (A-2).

[0024] It is desirable that the average weight ratio (XI) of copolymer mixture (A-1) is 8 - 16 % of the weight further seven to 20% of the weight one to 30% of the weight especially in this invention. And if a combination system is assembled by using this copolymer mixture (A-1) as base resin, the good concrete water reducing agent of the balance of each engine performance can be obtained.

[0025] In this invention, two or more copolymers obtained from two or more monomer mixture with which average weight (A2) ratios differ as copolymer mixture (A-2), respectively can be used. It is desirable to use 1-3 copolymer mixture obtained from 1-3 monomer mixture with which average weight (A2) ratios differ, respectively from a practical field. When using one copolymer mixture as copolymer mixture (A-2) (i.e., when using two copolymer mixture by all), and they are set to copolymer mixture (Ai) and (Aii) for convenience and these (A2) average weight ratios are set to (Xi) and (Xii), respectively, it is $5 \leq (Xi) \leq 8$ (% of the weight).

It is desirable that it is $8 \leq (Xii) \leq 16$. Moreover, when using two copolymer mixture as copolymer mixture (A-2) (i.e., when using three copolymer mixture by all), and they are set to copolymer mixture (Ai), (Aii), and (Aiii) for convenience and these (A2) average weight ratios are set to (Xi), (Xii), and (Xiii), respectively, it is $5 \leq (Xi) \leq 8$ (% of the weight).

$8 \leq (Xii) \leq 16$ (% of the weight)

$16 \leq (Xiii) \leq 30$ (% of the weight)

It comes out and a certain thing is desirable.

[0026] (A2) Good dispersibility and distributed holdout are discovered at W/C and concrete temperature of the large range that much copolymer mixture with which average weight ratios differ exists. The distributed holdout especially covering long duration becomes stability. Consequently, it becomes the cement dispersing agent which can respond also to fluctuation of W/C, or fluctuation of temperature enough.

[0027] the copolymer mixture (A-1) which the cement dispersing agent of this invention made the above-mentioned monomer (A1) react preferably by the mole ratio of the range of $/(A1)(A2) = 0.02-4$, and was obtained as above-mentioned, although copolymer mixture (A-2) is contained further preferably (A2) Also in any, these mole-ratio (A1)/(A2) is changing in the middle of the reaction once [at least]. Any of an increment, reduction, and those combination are easy to be sufficient as change of this mole ratio. In this mole ratio, when [gradual] it is, and carrying out and making it change intermittently, especially the count of change has 1 - 5 desirable times 1 to 10 times. Moreover, although any of a linear change, an exponential change, and other change are sufficient when changing this mole ratio continuously, as for the degree of change, 0.2, further 0.0005 to 0.1, especially 0.001-0.05 are desirable from per [0.0001] minute. Moreover, this mole ratio has the desirable thing of mole-ratio (A1)/before and behind change (A2) which it is in the range of 0.02-4 at least any they are, and it is desirable that especially both mole-ratio (A1)/before and behind change (A2) is in the range of 0.02-4. Moreover, although various modes have change of a mole ratio as described above, it is desirable at least 0.05 and that the difference of the maximum of this mole-ratio (A1)/(A2) and the minimum value in all copolymerization reactions is especially in the range of 0.05-2.5 in any case.

[0028] Although the copolymer mixture (A) of this invention is obtained by the manufacture approach of having the process which (A1) / (A2) mole ratio is changed once [at least], and carries out a polymerization Dropping of a monomer (A2) is started to dropping initiation and coincidence of the

water solution of a monomer (A1), and, specifically, the approach which each mole ratio changes a dropping flow rate (a part for weight section/), and carries out predetermined time dropping so that it may become the predetermined range is mentioned to them. By this approach, as for the variation (difference of maximum and the minimum value) of a monomer (A1)/(A2) mole ratio, 0.05-2.5 are desirable, and it is 0.1-2 more preferably. It is surmised that the copolymer mixture (A) obtained by changing a mole ratio even once like this approach in the middle of a reaction is the mixture of the copolymer of a large number with distribution of (A1) / (A2) mole ratio larger than the copolymer which is made to react by the fixed (A1) /(A2) mole ratio, and is obtained.

[0029] In addition, the thing of the AUW of a monomer for which a dropping flow rate is changed and is manufactured especially as mentioned above 50 to 100% 30% or more is desirable.

[0030] A polymerization reaction may be performed under existence of a solvent. As a solvent, ketones, such as ester; acetones [, such as aliphatic hydrocarbon; ethyl acetate,], such as alicyclic hydrocarbon;n-hexanes [, such as an aromatic hydrocarbon; cyclohexane], such as lower alcohol; benzene, such as water, a methanol, ethanol, isopropanol, and a butanol, toluene, and a xylene, and a methyl ethyl ketone, can be mentioned. Also in these, handling is easy and water and lower alcohol are desirable from the soluble point of a monomer and a polymer.

[0031] A polymerization initiator can be added in a copolymerization reaction. As a polymerization initiator, organic peroxide, an inorganic peroxide, a nitril system compound, an azo system compound, a diazo compound, a sulfinic-acid system compound, etc. can be mentioned. 0.05-50-mol% of the addition of a polymerization initiator is desirable to the sum total of a monomer (A1), a monomer (A2), and other monomers.

[0032] A chain transfer agent can be added in a copolymerization reaction. As a chain transfer agent, a low-grade alkyl mercaptan and low-grade mercapto fatty acid, a thio glycerol, thiomalic acid, 2-mercaptopropanol, etc. can be mentioned. The reaction temperature of a copolymerization reaction has desirable 0-120 degrees C.

[0033] The obtained copolymer mixture can carry out deodorization processing if needed. Since an unpleasant smell tends to remain in a polymer when thiols, such as mercaptoethanol, are used especially as a chain transfer agent, it is desirable to carry out deodorization processing.

[0034] Although it is the copolymer mixture obtained by the above-mentioned manufacture approach and an acid type thing can be applied as a dispersant for cement also with an acid type, it is desirable to make it the form of a salt by neutralization by alkali from a viewpoint which controls hydrolysis of the ester by acidity. As this alkali, the hydroxide of alkali metal or an alkaline earth metal, ammonia, monochrome, JI, a trialkyl (carbon numbers 2-8) amine, monochrome, JI, a thoria RUKANORU (carbon numbers 2-8) amine, etc. can be mentioned. (Meta) When using an acrylic-acid system polymer as a dispersant for cement, it is desirable a part or to carry out full neutralization. The copolymer mixture salt in this invention means a part or the thing of a salt which carried out full neutralization for this acid type copolymer mixture. In addition, the copolymer mixture obtained in part, using a salt as a monomer (A2) is also contained in acid type copolymer mixture.

[0035] In addition, in order that the weight average molecular weight [the gel-permeation-chromatography method, polyethylene-glycol conversion, column:G4000PWXL+G2500PWXL (TOSOH CORP. make), eluate:0.2M phosphate buffer solution / acetonitrile =7/3 (volume ratio)] of the copolymer mixture obtained by the above-mentioned manufacture approach may acquire dispersibility sufficient as a dispersant for cement, 10,000-200,000 are desirable and 20,000-especially 100,000 are desirable.

[0036] In addition, further the monomer that can copolymerize acrylonitrile, acrylamide (meta), styrene, acrylic-acid (meta) alkyl (thing of carbon numbers 1-12 which may have hydroxyl group) ester, a styrene sulfonic acid, etc. may be used together. Although these can be used among [all] a monomer by 50 or less % of the weight and 30 more% of the weight or less of the ratio, 0 % of the weight is desirable.

[0037] [(B) Component] More than a kind of hydroxy acid chosen from a gluconic acid, glucoheptonic acid, an arabonic acid, a malic acid, and a citric acid is desirable among the (B) components. As a salt of

hydroxy acid, organic salt, such as sodium salt, potassium salt, a calcium salt, magnesium salt, ammonium salt, and a triethanolamine salt, and mineral salt are mentioned. Moreover, the compound of a saccharide more than a kind chosen from monosaccharide, oligosaccharide, and polysaccharide is desirable among the (B) components. As for monosaccharide, a glucose, fructose, a galactose, saccharose, a xylose, loon TOSU, RIPOZU, isomerized sugar, etc. are mentioned for disaccharide, trisaccharide, a dextrin, etc. as an oligosaccharide. Moreover, the molasses containing these monosaccharides and oligosaccharide is mentioned. Moreover, the sorbitol of sugar-alcohol is desirable among the (B) components.

[0038] (B) As a component, hydroxy acid or its salt, and a saccharide are desirable, and especially a saccharide is desirable. In the severe condition by which concrete temperature exceeds 30 degrees C, hydroxy acid, such as monosaccharides, such as saccharose and a glucose, and a gluconic acid, or the salt of those is desirable.

[0039] [Cement dispersing agent] In the cement dispersing agent of this invention, if the dispersibility of a cement constituent, segregation resistance, on-the-strength manifestation nature, versatility, etc. are discovered good, the above-mentioned copolymer mixture (B) component [(A / [it is also called) the (A) component below]] can be used together by the ratio of arbitration. however, as for the amount of the (B) component, it is desirable to consider and decide the on-the-strength manifestation nature by coagulation delay of a cement constituent, as for both concrete weight ratio, (A) component / (B) component =100 / 1 - 100/50 are desirable, 100 / 3 - 100/40 are more desirable, and 100 / 3 - 100/30 are still more desirable.

[0040] (A) To concrete, after mixing both beforehand, it may add, or you may add separately, and a component and the (B) component may be added after diluting with kneading water previously.

[0041] The copolymer (C-1) obtained by copolymerizing the monomer (A1) and monomer (A2) which were shown in the cement dispersing agent of this invention of the aforementioned (A) component, without changing a mole ratio can be used together. What illustrated the monomer used for manufacture of a copolymer (C-1) by said monomer (A1) and monomer (B-2) is mentioned. By n in a general formula (a1), since engine performance differs, a copolymer (C-1) selects suitable n for demand characteristics in consideration of the class and loadings of the (A) component and the (B) component. n in (1) general formula (a1) is the copolymer (C-1-i) specifically using or more 1 less than 50 monomer. (2) The copolymer [n / in a general formula (a1)] using or more 50 less than 110 monomer (C-1-ii) (3) The copolymer [n / in a general formula (a1)] using or more 110 300 or less monomer (C-1-iii) What is necessary is just to use together with the (A) component and the (B) component in consideration of ******, and each engine performance and application.

[0042] Moreover, the copolymer (C-2) which is made to carry out copolymerization of at least one sort (C'), and the maleic acid, its salt or anhydride (C") of the monomer expressed with the following general formula (c1) to the cement dispersing agent of this invention, and is obtained may be used together. As for the weight average molecular weight of a copolymer (C-2), 300-300,000 are desirable, and 5000-100,000 are more desirable. This molecular weight is measured like the (A) component. a copolymer (C-2) -- Maria Lim EKM, Maria Lim AKM (both Nippon Oil & Fats Co., Ltd.), and super one -- what is marketed by the trade name of 200 (electrochemistry company) can also be used.

Rc1O(Rc2O) rRc3 (c1) the inside of a formula, and the alkenyl radical of the Rc1:carbon numbers 2-5 -- desirable -- a vinyl group -- an allyl group and a metallyl radical -- more -- desirable -- the allyl group Rc2:carbon numbers 2-3 -- desirable -- the alkylene group Rc3:hydrogen atom of 2, or the alkyl group of carbon numbers 1-3 -- desirable -- methyl group r:2-150 -- desirable -- 2-90 -- more -- desirable -- 10-60 -- the number of 20-50 is expressed still more preferably..

[0043] The amount of these copolymers (C-1) used (it expresses with (C) hereafter (C-2)) (A) although what is necessary is to take the amount of a component and the (B) component into consideration, and just to determine suitably, when mainly concerned with the features of the (A) component [-- (C) / [(A) + (C) --] -- x100 -- 0 -- super- -- less than 50 (% of the weight) -- desirable -- more -- desirable -- 0 -- super- -- less than 30 (% of the weight) -- more -- desirable -- 0 -- super- -- it is less than 20 (% of the weight). moreover -- a copolymer -- mixture -- (-- A --) -- a copolymer -- (-- C --) -- mutual --

effectiveness -- taking into consideration -- [-- (-- A --) -- / -- [-- (-- A --) -- + -- (-- C --) --] --] -- x -- 100 -- 0 -- super- -- less than (% of the weight) 50 ratio -- it can also use -- this case -- more -- desirable -- 0 -- super- -- less than 30 (% of the weight) -- more -- desirable -- 0 -- super- -- it is less than 20 (% of the weight).

[0044] Moreover, to the cement dispersing agent of this invention, a melamine sulfonic-acid formalin condensate (C-3) may be used together. It is the well-known dispersant which the water-soluble salt of a melamine sulfonic-acid formalin condensate makes a bisulfite react to N-methylol-ized melamine which formaldehyde was made to react to a melamine and was obtained, carries out sulfo methylation of a part of methylol radical, subsequently adds an acid, makes carry out dehydration condensation of the methylol radical, makes it a formalin condensate, and is neutralized and obtained with alkali (for example, refer to JP,63-37058,B). As alkali, the hydroxide of alkali metal or an alkaline earth metal, ammonia, monochrome, JI, a trialkyl (carbon numbers 2-8) amine, monochrome, JI, a thoria RUKANORU (carbon numbers 2-8) amine, etc. can be mentioned. As a commercial item, there are my tee 150V-2 (Kao Corp. make), SMF-PG (Nissan Chemical Industries, Ltd.), a mel flow (Mitsui Chemicals, Inc.), mel MENTO F-10 (Showa Denko K.K. make), etc. As for the molecular weight of (C-3), 1000-100,000 and also 5000-50,000, especially 5000-20,000 are desirable (the gel-permeation-chromatography method, polystyrene sulfonate conversion). Moreover, as for the weight ratio of (C-3) and the above-mentioned copolymer mixture (A), (A)/(C-3) = 100 / 1 - 100/100 are desirable, 100 / 5 - 100/50 are more desirable, and 100 / 5 - 100/30 are more desirable.

[0045] Moreover, water soluble polymers other than the above (C-4) which are rich in thickening nature can also be used together. As a water soluble polymer, a kind is [choose / out of following (C-4-1) - (C-4-8)] desirable in it being few.

(C-4-1) Nonionic cellulose ether, an acrylic-acid (C-4-2) copolymer, A polyalkylene glycol, the polysaccharide obtained by fermentation (C-4-4), (C-4-3) (C-4-5) To the alkylphenol which has xanthan gum, the monohydric alcohol of carbon numbers (C-4-6) 6-30, the monovalence mercaptan of carbon numbers 6-30, or the alkyl of carbon numbers 6-30, the amine of carbon numbers 6-30, or the carboxylic acid of carbon numbers 6-30 The alkylene oxide derivative which added an average of 10-1000 mols of alkylene oxide, (C-4-7) To the alkylphenol which has the monohydric alcohol of carbon numbers 6-30, the monovalence mercaptan of carbon numbers 6-30, or the alkyl of carbon numbers 6-30 The alkylene oxide derivative which added an average of 10-1000 mols of alkylene oxide, Some of a resultant with the compound which has one or more epoxy groups, polysaccharide (C-4-8), its alkylation, hydroxyalkyl-ized derivatives, or the hydrogen atom of all hydroxyl groups The hydrophobic substituent which has the hydrocarbon chain of carbon numbers 8-40 as a substructure (P), The polysaccharide derivative which it comes to permute by the ionicity hydrophilic radical (Q) which has as a substructure a radical more than a kind chosen from the group which becomes a sulfonic group, a carboxyl group, a phosphoric-acid radical, and a sulfate radical list from these salts.

[0046] The weight ratio of a water soluble polymer (C-4) and the (A) component When using the above (C-4-1), (C-4-2), (C-4-4), (C-4-6), and (C-4-7), as for both weight ratio, (A)/(C-4) = 100 / 0.02 - 100/1000 are desirable, and 100 / 0.2 - 100/1000 are more desirable. Moreover, when using the above (C-4-3), as for both weight ratio, (A)/(C-4) = 100 / 2 - 100/5000 are desirable, and 100 / 2 - 100/3000 are more desirable. Moreover, when using the above (C-4-5) and (C-4-8), as for both weight ratio, (A)/(C-4) = 100 / 0.02 - 100/100 are desirable, 100 / 0.2 - 100/20 are more desirable, and especially 100 / 0.2 - 100/10 are desirable.

[0047] The cement dispersing agent of this invention can also contain other additives (**). For example, rosin soap, saturation or unsaturated fatty acid, a hydroxy sodium stearate, Lauryl sulfate, alkylbenzene sulfonic acid (salt), alkane sulfonate, The polyoxyalkylene alkyl (phenyl) ether, polyoxyalkylene alkyl (phenyl) ethereal sulfate ester (salt), Polyoxyalkylene alkyl (phenyl) ether phosphoric ester (salt), AE agents, such as a protein ingredient, an alkenyl succinic acid, and alpha olefin sulfonate; ** magnesium fluoride, Inorganic system retarders, such as a phosphoric acid or its salt, and the ester of boric acid; An amino carboxylic acid or its salt, Alkali melttable protein, a humic acid, a tannic acid, a phenol, polyhydric alcohol, organic system retarder [, such as phosphonic acid and its derivative,]; -- frothing

agent; -- thickener; -- silica sand; AE water-reducing agent; -- a calcium chloride -- Fusibility calcium salts, such as nitrous-acid calcium, a calcium nitrate, a calcium bromide, and a calcium iodide, Sulfates, such as chlorides, such as ferric chloride and a magnesium chloride, a potassium hydroxide, High-early-strength agents, such as a sodium hydroxide, a carbonate, a thiosulfate, formic acid (salt), and alkanolamine, or an accelerator; foaming agent; Resin acid (salt), waterproofing agent; blast-furnace-slag; plasticizer; defoaming agent; **** agents, such as fatty acid ester, fats and oils, silicone, paraffin, asphalt, and a wax, -- a; fly ash; high-range water reducing agent; silica fume; nitrite -- Rusr-proofers, such as phosphate and a zinc oxide; (meta) giant-molecule emulsions, such as acrylic-acid alkyl, are mentioned.

[0048] The cement dispersing agent of this invention is useful outside freshly mixed concrete and the concrete oscillating product field also in which field of the various concrete the object for self-leveling, the object for refractories, the object for plaster, the object for gypsum slurry, a light weight or the object for heavyweight concretes, the object for AE, the object for repair, the object for pre PAKKUDO, the object for tray me, the object for grouts, for the cold seasons, etc. As for especially the cement dispersing agent of this invention, it is desirable to be used by 0.05 - 2.0% of the weight of the ratio 0.01 to 5.0% of the weight to cement (as solid content).

[0049]

[Example] The copolymer mixture shown in <copolymer mixture (A)> Table 1 and 2 was manufactured. A monomer (A1) and mole-ratio (A1)/(A2) of (A2) were changed in the middle of the reaction in that case.

[0050]

[Table 1]

共重合体 混合物	单量体(A1)		单量体 (A2)	滴下時間 (分)	(A1)/(A2) モル比 ^{*1}	(A1')/(A1'')/(A2) 重量比	单量体混合物 滴下分率 (重量%)	(A2) 平均重量比 ^{*2}
	(A1')	(A1'')						
A-I	MPEGMM(120)	MPEGMM (9)	MAA	0~55	0.36	55.0/28.8/16.2	61.1	13.9
	MPEGMM(120)	MPEGMM (9)	MAA	55~75	0.59	55.0/33.7/11.3	22.2	
	MPEGMM(120)	MPEGMM (9)	MAA	75~90	0.83	55.0/36.3/8.7	16.7	
A-II	MPEGMM(120)	MPEGMM (9)	MAA	0~55	0.37	60.0/25.6/14.4	61.1	12.3
	MPEGMM(120)	MPEGMM (9)	MAA	55~75	0.59	60.0/29.9/10.1	22.2	
	MPEGMM(120)	MPEGMM (9)	MAA	75~90	0.83	60.0/32.3/7.7	16.7	
A-III	MPEGMM(120)	MPEGMM (9)	MAA	0~45	1.13	55.0/38.4/6.8	50.0	7.3
	MPEGMM(120)	MPEGMM (9)	MAA	45~90	0.93	55.0/37.1/7.9	50.0	

* 1 : [(A1')+(A1'')]/(A2)のモル比(以下同様)

* 2 : [(A2)の全量]/[(A1')の全量+(A1'')の全量+(A2)の全量]の重量比(以下同様)

[0051]

[Table 2]

共重合体 混合物	单量体(A1)		单量体 (A2)	滴下時間 (分)	(A1)/(A2) モル比	(A1')/(A1'')/(A2) 重量比	单量体混合物 滴下分率 (重量%)	(A2) 平均重量比
	(A1')	(A1'')						
A-I-Na	MPEGMM(120)	MPEGMM (9)	MAA	0~55	0.36	55.0/28.8/16.2	61.1	13.9
	MPEGMM(120)	MPEGMM (9)	MAA	55~75	0.59	55.0/33.7/11.3	22.2	
	MPEGMM(120)	MPEQMM (9)	MAA	75~90	0.83	55.0/36.3/8.7	16.7	
A-II-Na	MPEGMM(120)	MPEQMM (9)	MAA	0~55	0.37	60.0/25.8/14.4	61.1	12.3
	MPEGMM(120)	MPEQMM (9)	MAA	55~75	0.59	60.0/29.9/10.1	22.2	
	MPEGMM(120)	MPEQMM (9)	MAA	75~90	0.83	60.0/32.3/7.7	16.7	
A-III-Na	MPEGMM(120)	MPEQMM (9)	MAA	0~45	1.13	55.0/38.4/6.6	50.0	7.3
	MPEGMM(120)	MPEQMM (9)	MAA	45~90	0.93	55.0/37.1/7.9	50.0	
A-IV-Na	MPEGMM (9)	—	MAA	0~15	0.43	71.2/-/28.8	16.7	22.0
	MPEGMM (9)	—	MAA	15~90	0.67	79.4/-/20.6	83.3	

[0052] (Note) MPEGMM is the abbreviation for methoxy polyethylene glycol monomethacrylate among Table 1 and 2, and the figure in () is the number of ethylene oxide average addition mols (the following -- the same). moreover, MAA is a methacrylic acid (the following -- the same). Moreover, it means that "-Na" is sodium salt among Table 2. In addition, Table 1 and the copolymer mixture in two were manufactured according to the following examples of manufacture.

[0053] The water 329.9 weight section was taught to the <manufacture of example of manufacture 1:copolymer mixture A-I, and A-I-Na> glass reaction container, and the temperature up was carried out to 78 degrees C under nitrogen-gas-atmosphere mind after the nitrogen purge. Next, the 60% water-solution 216.4 weight section of MPEGMM (120), the 90% water-solution 75.5 weight section of MPEGMM (9), The mixed liquor of the methacrylic-acid 38.3 weight section, the 5% ammonium persulfate water-solution 27.7 weight section, and the 5%-2-mercaptoethanol water-solution 30.8 weight section are dropped in 55 minutes. The 60% water-solution 78.7 weight section of MPEGMM (120), the 90% water-solution 32.1 weight section of MPEGMM (9), The mixed liquor of the methacrylic-acid 9.7 weight section, the 5% ammonium persulfate water-solution 8.2 weight section, and the 5%-2-mercaptoethanol water-solution 9.2 weight section are dropped in 20 minutes. Furthermore, the 60% water-solution 59.0 weight section of MPEGMM (120), the 90% water-solution 26.0 weight section of MPEGMM (9), The mixed liquor of the methacrylic-acid 5.6 weight section, the 5% ammonium persulfate water-solution 5.4 weight section, and the 5%-2-mercaptoethanol water-solution 6.0 weight section were dropped in 15 minutes. Mole-ratio (A1)/(A2) for every drop time is shown in Table 2. After dropping termination, after making it ripe at 78 degrees C for 60 minutes, the ammonium persulfate water-solution 20.7 weight section was added in 5 minutes 5%. It riped at 78 degrees C for 120 more minutes, the polymerization reaction was completed, and copolymer mixture A-I shown in Table 1 was obtained.

[0054] Furthermore, the sodium-hydroxide water-solution 20.8 weight section was added 48%, it neutralized, and copolymer mixture A-I-Na shown in Table 2 was obtained. pH (20 degrees C) of the 5% of the weight water solution of this copolymer mixture A-I-Na was 5.9.

[0055] In addition, in Table 1 and 2, copolymer mixture A-II and A-II-Na to which the mole ratio of (A1)/(A2) was changed twice were manufactured according to this example 1 of manufacture.

[0056] The water 423 weight section was taught to a <manufacture of example of manufacture 2:copolymer mixture A-IV-Na> thermometer, an agitator, a dropping funnel, nitrogen installation tubing, and the glass reaction container equipped with the reflux condenser, and the nitrogen purge was

performed. After carrying out a temperature up to 70 degrees C under nitrogen-gas-atmosphere mind, MPEGMM (9) Then, the 44.9 weight sections, 3 liquid of the monomer liquid for dropping (1) and the 5%-2-mercaptoethanol acid water-solution 14.2 weight section which mixed the methacrylic-acid 18.2 weight section, and the 5% ammonium persulfate water-solution 13.8 weight section is dropped at coincidence in 15 minutes. Subsequently MPEGMM (9) The 250.5 weight sections, 3 liquid of the monomer liquid for dropping (2) and the 5%-2-mercaptoethanol acid water-solution 59.2 weight section which mixed the methacrylic-acid 65.2 weight section, and the 5% ammonium persulfate water-solution 57.6 weight section was dropped in 75 minutes, and dropping was terminated in a total of 90 minutes. After dropping termination, after riping by this ** for 1 hour and dropping the ammonium persulfate water-solution 21.4 weight section over 10 minutes 5%, it was made to ripe at 70 degrees C for 2 hours, and the polymerization reaction was completed. The sodium-hydroxide water-solution 57 weight section was added 48 more%, it neutralized, and copolymer mixture A-IV-Na shown in Table 2 was obtained. pH of the 5-% of the weight water solution of this copolymer mixture A-IV-Na was 6.0 (20 degrees C). [0057] In addition, in Table 1 and 2, copolymer mixture A-III and A-III-Na to which the mole ratio of (A1)/(A2) was changed once were manufactured according to this example 2 of manufacture. [0058] The (B) component shown in <(B) Component> table 3 was used.

[0059]

[Table 3]

B-I	グルコン酸ナトリウム
B-II	グルコース
B-III	サッカロース
B-IV	デキストリン (パインデックス3、松谷化学)
B-V	サッカロースとケン酸の等量(重量比)混合物
B-VI	リンゴ酸
B-VII	ソルビトール

[0060] The copolymer shown in the <copolymer (C)> table 4 was manufactured. The monomer (C1) and the weight ratio of (C2) presupposed that it is fixed at that time.

[0061]

[Table 4]

共重合体	单量体(C1)	单量体(C2)	(C2)重量比 ^{*1}
C-I	MPEGMM (9)	MAA	22.0
C-II	MPEGMM (75)	MAA	9.2
C-III	MPEGMM (120)	MAA	12.8
C-IV	MPEGMM (120)	MAA	6.0
C-V	AE	MA	6.0
C-VI	マイティ150V-2 (メチルホン酸ホルマリン縮合物、花王(株))		
C-VII	オクタデシル(置換度0.0032)-3-スルホ-2-ヒドロキシプロピル(置換度0.332)-ヒドロキシエチルセルロース		
C-VIII	オレイルアルコールのエチレンオキサイド平均200モル付加物		
C-IX	C-VIとビニルシクロヘキサンエボキシドとの反応物		
C-X	ボリエチレングリコール(重量平均分子量20000)		

* 1 : (C2) / [(C1)+(C2)] の重量比

[0062] (Note) AE is the abbreviation for methoxy polyethylene-glycol (n= 40) monoallyl ether among Table 4, MA is a maleic anhydride and MAA is a methacrylic acid.

[0063] <Concrete test condition> (1) ingredient W= tap water C= ordinary portland cement (specific gravity = 3.16)

LC= limestone impalpable powder (specific gravity =2.70, specific surface area of cement by blaine = 5200)

Fine aggregate = from Kanto Kimitsu (specific gravity = 2.63)

Coarse aggregate = osteoclasia from Ibaragi (specific gravity = 2.62)

W/C -- combination of the concrete prepared with the (2) combination above-mentioned ingredient = (unit weight of unit weight/C of W) x100%second/a=[fine aggregate volume/(fine aggregate volume + coarse aggregate volume)] x100% is shown in Table 5.

[0064]

[Table 5]

	W/(C+LS) (重量%)	s/a (体積%)	W (kg/m ³)	C (kg/m ³)	LS (kg/m ³)
配合 I	42.5	48.0	170	400	0
配合 II	33.0	49.0	165	350	150

[0065] (3) The ingredient and dispersant for 30l. of performance-evaluation concrete were fed into the compulsive biaxial mixer (50l.), it kneaded for 90 seconds, and the following engine performance immediately after discharge was evaluated. Moreover, Combination I is 26 degrees C (concrete temperature of 28 degrees C) in room temperature, and carried out combination II at the room temperature of 31 degrees C (concrete temperature of 33 degrees C). In addition, the evaluation approach was changed as follows by Combination I and II. Although a result is shown in Tables 6 and 7,

Table 6 is the result of carrying out Table 7 to the concrete combination II of Table 5 to the concrete combination I of Table 5.

[0066] (3-1) The rate of addition to the total fine particles of the dispersant solid content taken to set the initial slump index (JIS-A1101) of the rate of <evaluation by Combination I> (3-1-1) addition to 23**1cm is measured. Dispersibility is so good that a numeric value is small.

[0067] (3-1-2) The percentage of the slump index 60 minutes after receiving the initial slump index of holdout. Distributed holdout is so good that a numeric value is large.

[0068] (3-1-3) The mortar which separated and obtained coarse aggregate from the concrete after measuring a flowing-down time amount slump index by the screen of 5mm of openings To the equipment of the configuration of drawing 1 which processed and produced stainless steel (SUS304) After being filled up where lower discharge opening is closed, and cutting by rubbing in respect of up injection opening, Lower discharge opening was opened wide, when gravity flow of the mortar was carried out and it was visually observed from up injection opening, time amount (flowing-down time amount) until a hole is checked by some mortar [at least] was measured, and this was used for viscous evaluation. The viscosity of concrete is so low that flowing-down time amount is short, and segregation resistance is weak.

[0069] (3-1-4) Conclusion time amount was measured by ASTM-C403 law to the mortar which measured setting-time flowing-down time amount.

[0070] (3-2) The rate of addition to the total fine particles of the dispersant solid content taken to be set to rate slump flow-value [hi-performance concrete construction guide (concrete library 93)] of <evaluation by Combination II> (3-2-1) addition 650**10mm is measured. Dispersibility is so good that a numeric value is small.

[0071] (3-2-2) The percentage of the slump index 60 minutes after receiving the initial slump flow value of holdout. Distributed holdout is so good that a numeric value is large.

[0072] (3-2-3) The mortar which separated and obtained coarse aggregate from the concrete of 650**10mm of flowing-down time amount slump flow values by the screen of 5mm of openings To the equipment of the configuration of drawing 1 which processed and produced stainless steel (SUS304) After being filled up where lower discharge opening is closed, and cutting by rubbing in respect of up injection opening, Lower discharge opening was opened wide, when gravity flow of the mortar was carried out and it was visually observed from up injection opening, time amount (flowing-down time amount) until a hole is checked by some mortar [at least] was measured, and this was used for viscous evaluation. The viscosity of concrete is so low that flowing-down time amount is short, and segregation resistance is weak.

[0073]

[Table 6]

		共重合体混合物(A)				(B)成分		共重合体(C)		添加率 (%)	保持性 (%)	流下時間 (秒)	硬化時間 (時一分)
		種類	重量%	種類	重量%	種類	重量%	種類	重量%				
比較例	1-1	A-II (X=12.3)	100	—	—	—	—	C-I (Y=22.0)	92.5	0.23	81	17.5	5-30
	1-2	—	—	—	—	B-III	7.5	C-IV (Y=8.0)	92.5	0.27	75	15.9	9-00
	1-3	—	—	—	—	B-III	7.5	—	92.5	0.24	72	20.0	6-05
実施例	1-1	A-II (X=12.3)	92.5	—	—	B-III	7.5	—	—	0.25	80	18.5	6-15
	1-2	A-II (X=12.3)	91.0	—	—	B-V	8.0	—	—	0.25	78	17.1	6-20
	1-3	A-II (X=12.3)	89.5	—	—	B-II	10.5	—	—	0.25	78	18.3	6-15
	1-4	A-II (X=12.3)	88.0	—	—	B-I	12.0	—	—	0.26	78	18.5	6-10
	1-5	A-II (X=12.3)	88.5	—	—	B-VI	13.5	—	—	0.27	75	18.8	6-20
	1-6	A-II (X=12.3)	85.0	—	—	B-IV	16.0	—	—	0.27	75	17.8	6-15
	1-7	A-II (X=12.3)	80.0	—	—	B-IV	25.0	—	—	0.27	81	18.7	7-05
	1-8	A-II (X=12.3)	65.0	—	—	B-IV	35.0	—	—	0.30	86	19.3	7-40
	1-9	A-II (X=12.3)	57.5	A-III (X=7.3)	35.0	B-III	7.5	—	—	0.27	85	18.6	6-05
	1-10	A-II (X=12.3)	45.0	A-III (X=7.3)	45.0	B-III	10.0	—	—	0.28	90	18.9	6-15
	1-11	A-II-Na (X=12.3)	92.5	—	—	B-III	7.5	—	—	0.26	83	18.4	6-15
	1-12	A-II-Na (X=12.3)	89.5	—	—	B-II	10.5	—	—	0.25	77	18.4	6-15
	1-13	A-II-Na (X=12.3)	88.0	—	—	B-I	12.0	—	—	0.26	78	18.7	6-10
	1-14	A-I-Na (X=13.8)	57.5	A-III-Na (X=7.3)	35.0	B-III	7.5	—	—	0.27	84	18.9	8-05
	1-15	A-I-Na (X=13.8)	65.0	A-IV-Na (X=22.0)	25.0	B-III	10.0	—	—	0.28	90	17.0	6-45

[0074] the average weight ratio [as opposed to all the monomers in the case of manufacture of copolymer mixture (A) in front Naka and X] of a monomer (A2) and Y are the average weight ratios of a monomer (C2) to all the monomers in the case of manufacture of a copolymer (C) (the following -- the same).

[0075] The example 1-1 of a comparison shows that holdout is not enough in the case of 28-degree C concrete temperature in (A) component independent. Moreover, although holdout will improve rather than the example 1-1 of a comparison if the (B) component is used together from the example 1-2 of a comparison to a copolymer with the small number of EO addition mols (C), it turns out that the setting time falls. Moreover, although holdout will improve rather than the example 1-1 of a comparison if the (B) component is used together from the example 1-3 of a comparison to a copolymer with the large number of EO addition mols (C), increase of the viscosity of concrete is large and it turns out for a freshly-mixed-concrete application that there is a possibility that pump pumpability may fall. On the other hand, it turns out that delay of the setting time is controlled to the minimum, without improving holdout and increasing the viscosity of concrete from -15, if the (B) component is used together for an example 1-9, 1-10, 1-14, and a 1(A) component is especially used together from -15, it turns out that holdout is improvable, maintaining other engine performance to stability.

[0076]

[Table 7]

		共重合体混合物(A)				(B)成分		共重合体(C)				添加率 (%)	保持性 (%)	流下時間 (秒)
種類	重量%	種類	重量%	種類	重量%	種類	重量%	種類	重量%	種類	重量%			
比較例	2-1	A-I (X=13.9)	60	A-III (X=7.3)	35	-	-	C-III (Y=12.6)	5	-	-	0.23	50	12.5
実施例	2-1	A-I (X=13.9)	50	A-III (X=7.3)	30	B-III	15	C-III (Y=12.6)	5	-	-	0.26	80	13.8
	2-2	A-I (X=13.9)	47	A-III (X=7.3)	21	B-III	16	C-III (Y=12.6)	5	C-I (Y=22.0)	11	0.26	78	12.8
	2-3	A-I (X=13.9)	47	A-III (X=7.3)	21	B-III	16	C-III (Y=12.6)	5	C-II (Y=9.2)	11	0.24	75	13.1
	2-4	A-I (X=13.9)	49	A-III (X=7.3)	27	B-III	12	C-III (Y=12.6)	4	C-V (Y=6.0)	8	0.26	84	13.1
	2-5	A-I (X=13.9)	49	A-III (X=7.3)	27	B-III	12	C-III (Y=12.6)	4	C-VI	8	0.29	88	14.3
	2-6	A-I (X=13.9)	54	A-III (X=7.3)	29	B-III	13	C-III (Y=12.6)	3.89	C-VII	0.01	0.26	80	17.0
	2-7	A-I (X=13.9)	54	A-III (X=7.3)	29	B-III	12	C-III (Y=12.6)	4.2	C-VIII	0.8	0.26	81	16.1
	2-8	A-I (X=13.9)	53.9	A-III (X=7.3)	29	B-III	12.4	C-III (Y=12.6)	4.1	C-IX	0.8	0.26	80	15.3
	2-9	A-I (X=13.9)	52	A-III (X=7.3)	28	B-III	12	C-III (Y=12.6)	4	C-X	4	0.26	81	14.9
	2-10	A-I-Na (X=13.9)	54	A-III-Na (X=7.3)	29	B-III	13	C-III (Y=12.6)	3.99	C-VII	0.01	0.26	82	15.3

[0077] When concrete temperature becomes 33 degrees C from the example 2-1 of a comparison by the concomitant use system of a copolymer (C) with large (A) component and number of EO addition mols, it turns out that the fall of holdout is remarkable. On the other hand, when the (B) component is used together in the system of the example 2-1 of a comparison from an example 2-1 to 2-6, it turns out that holdout is improvable. It turns out that the improvement effect of the holdout which was excellent in it especially even if it used together the still better known dispersant and water soluble polymer in the system of an example 2-2 to 2-9 to the example 2-1 is acquired. Moreover, it turns out that a result good also when the sodium salt of copolymer mixture is used is obtained from an example 2-10.

[Translation done.]

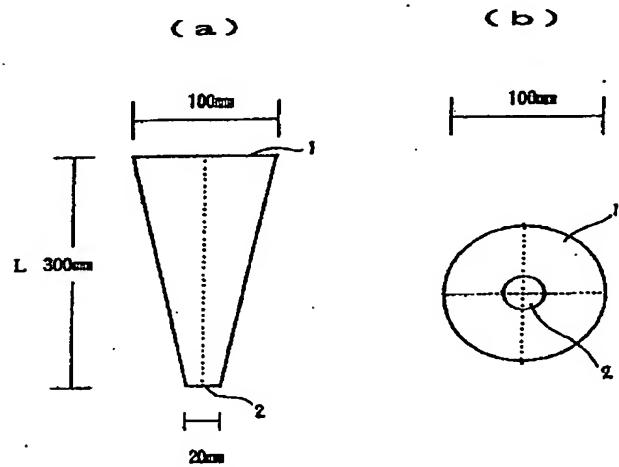
* NOTICES *

JPO and NCIPPI are not responsible for any
damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DRAWINGS

[Drawing 1]



[Translation done.]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号
特開2002-167257
(P2002-167257A)

(43)公開日 平成14年6月11日 (2002.6.11)

(51)Int.Cl.
C 0 4 B 24/26

識別記号

F I
C 0 4 B 24/26

テマコード(参考)
F 4 J 0 2 7
B 4 J 1 0 0
E
H

24/02

24/02

審査請求 未請求 請求項の数 5 O.L (全 13 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願2001-284445(P2001-284445)
(22)出願日 平成13年9月19日 (2001.9.19)
(31)優先権主張番号 特願2000-283349(P2000-283349)
(32)優先日 平成12年9月19日 (2000.9.19)
(33)優先権主張国 日本 (JP)

(71)出願人 000000918
花王株式会社
東京都中央区日本橋茅場町1丁目14番10号
(72)発明者 柴 大介
和歌山県和歌山市湊1334 花王株式会社研究所内
(72)発明者 佐藤 治之
和歌山県和歌山市湊1334 花王株式会社研究所内
(74)代理人 100063897
弁理士 古谷 騨 (外4名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 セメント分散剤

(57)【要約】

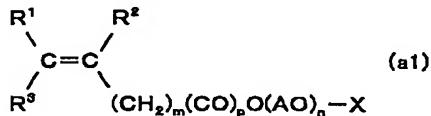
【課題】 充填時の高い流動性を維持しつつ、且つ高温下でのスランプロスを防止できるセメント分散剤を提供する。

【解決手段】 ポリオキシアルキレン基を有するエチレン系不飽和カルボン酸誘導体等の特定の単量体(A1)と(メタ)アクリル酸等の特定の単量体(A2)とを共重合させて得られ、前記モル比(A1)/(A2)が反応途中において少なくとも1回変化されている共重合体混合物又は該共重合体混合物をアルカリで中和した共重合体混合物塩、並びにオキシカルボン酸又はその塩、糖類及び糖アルコールからなる群から選ばれる一種以上の化合物を含有するセメント分散剤。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記の一般式(a1)で表される単量体の少なくとも1種(A1)と下記の一般式(a2)で表される単量体の少なくとも1種(A2)とを共重合させて得られ、且つ前記単量体(A1)と(A2)のモル比(A1)/(A2)が反応途中において少なくとも1回変化されている共重合体混合物又は該共重合体混合物をアルカリで中和した共重合体混合物塩〔以下、両者を共重合体混合物(A)という〕と、オキシカルボン酸又はその塩、糖類及び糖アルコールからなる群から選ばれる一種以上の化合物(B)とを含有するセメント分散剤。

【化1】



(式中、

 R^1, R^2 : 水素原子又はメチル基

m : 0~2の数

 R^3 : 水素原子又は $-\text{COO}(\text{AO})_n\text{X}$

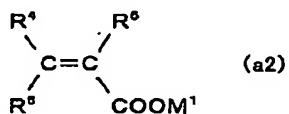
p : 0又は1の数

AO : 炭素数2~4のオキシアルキレン基又はオキシスチレン基

n : 2~300の数

X : 水素原子又は炭素数1~18のアルキル基を表す。)

【化2】



(式中、

 $\text{R}^4 \sim \text{R}^6$: 水素原子、メチル基又は $(\text{CH}_2)_{m_1}\text{COOM}^2$ であり、 $(\text{CH}_2)_{m_1}\text{COOM}^2$ は COOM^1 又は他の $(\text{CH}_2)_{m_1}\text{COOM}^2$ と無水物を形成していてもよく、その場合、それらの基の M^1, M^2 は存在しない。 M^1, M^2 : 水素原子、アルカリ金属、アルカリ土類金属、アンモニウム基、アルキルアンモニウム基又は置換アルキルアンモニウム基m₁ : 0~2の数

を表す。)

【請求項2】 共重合体混合物(A)を製造するための全単量体に対する単量体(A2)の平均重量比(X_1)が1~30(重量%)の範囲にある請求項1記載のセメント分散剤。

【請求項3】 オキシカルボン酸が、グルコン酸、グルコヘプトン酸、アラボン酸、リンゴ酸及びクエン酸から選ばれる一種以上である請求項1又は2記載のセメント分散剤。

【請求項4】 糖類が、単糖類、オリゴ糖類及び多糖類

から選ばれる一種以上の化合物である請求項1~3の何れか1項記載のセメント分散剤。

【請求項5】 糖アルコールが、ソルビトールである請求項1~4の何れか1項記載のセメント分散剤。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、セメント分散剤に関する。

【0002】

【従来の技術】 セメント分散剤として、ポリアルキレングリコールモノ(メタ)アクリル酸エステル系単量体と(メタ)アクリル酸系単量体とから製造された共重合体(以下、アクリル酸系という)が知られている。この種の共重合体においては、アルキレンオキサイド(以下AOという)の付加モル数(以下、nで表す)やモノマー比を変化させることで、特徴的な性能を付与することが可能であることが開示されている(特開昭58-74552号、特開平8-12396号等)。このようなAO付加型のポリカルボン酸系セメント分散剤は、従来から使用されてきたナフタレン系やメラミン系のセメント分散剤に比べて、セメント分散性、セメント組成物のフレッシュ状態の流動性、材料分離抵抗性、硬化強度発現性において優れている。更に、当業界ではこのAO付加型のポリカルボン酸系セメント分散剤について、高いポンプ圧送性、製造条件の多様化に対応する汎用性等、その性能を向上させる検討が進められており、我々は共重合比率を調整することでこれらの性能が向上することを見出した(特願平11-361108号)。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、コンクリート温度が30°C前後を超える高温下での流動性の経時低下(スランプロス)防止能の更なる向上が望まれている。特に、一般生コンクリートや、生コンクリート、コンクリート製品を通じて普及のめざましい高流動コンクリートのように、充填時にも高い流動性を維持することが必要な系においては、高温下でのスランプロスは、極めて大きな問題となる。

【0004】 本発明の課題は、製造条件の多様化に対する汎用性等を有し、充填時の高い流動性を維持しつつ、且つ高温下でのスランプロスを防止できるセメント分散剤を提供することである。

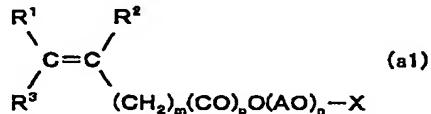
【0005】

【課題を解決するための手段】 本発明は、下記の一般式(a1)で表される単量体の少なくとも1種(A1)と下記の一般式(a2)で表される単量体の少なくとも1種(A2)とを共重合させて得られ、且つ前記単量体(A1)と(A2)のモル比(A1)/(A2)が反応途中において少なくとも1回変化している共重合体混合物(A)又は該共重合体混合物をアルカリで中和した共重合体混合物塩〔以下、両者を共重合体混合物(A)という〕と、オキシカルボン酸又はその

塩、糖類及び糖アルコールからなる群から選ばれる一種以上の化合物(B)〔以下、(B)成分という〕に関する。

【0006】

【化3】



【0007】(式中、

R^1, R^2 : 水素原子又はメチル基

m : 0~2の数

R^3 : 水素原子又は $-\text{COO}(\text{AO})_n\text{X}$

p : 0又は1の数

AO : 炭素数2~4のオキシアルキレン基又はオキシスチレン基

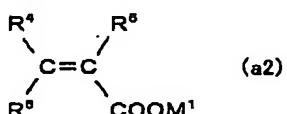
n : 2~300の数

X : 水素原子又は炭素数1~18のアルキル基

を表す。)

【0008】

【化4】



【0009】(式中、

$\text{R}^4 \sim \text{R}^6$: 水素原子、メチル基又は $(\text{CH}_2)_m_1\text{COOM}^2$ であり、 $(\text{CH}_2)_m_1\text{COOM}^2$ は COOM^1 又は他の $(\text{CH}_2)_m_1\text{COOM}^2$ と無水物を形成していてもよく、その場合、それらの基の M^1, M^2 は存在しない。

M^1, M^2 : 水素原子、アルカリ金属、アルカリ土類金属、アンモニウム基、アルキルアンモニウム基又は置換アルキルアンモニウム基

m_1 : 0~2の数

を表す。)

【0010】

【発明の実施の形態】〔共重合体混合物(A)〕共重合体混合物(A)の製造に用いられる一般式(a1)で表される単量体(A1)としては、メトキシポリエチレングリコール、メトキシポリプロピレングリコール、メトキシポリブチレングリコール、メトキシポリスチレングリコール、エトキシポリエチレンポリプロピレングリコール等の片末端アルキル封鎖ポリアルキレングリコールと(メタ)アクリル酸、マレイン酸との(ハーフ)エステル化物や、(メタ)アリルアルコールとのエーテル化物、及び(メタ)アクリル酸、マレイン酸、(メタ)アリルアルコールへのエチレンオキシド、プロピレンオキシド付加物が好ましく用いられ、 R_3 は水素原子が好ましく、 p は1が、 m は0が好ましい。より好ましくはアルコキシ、特にはメトキシポリエチレングリコールと(メタ)アクリル酸とのエステル化物である。

【0011】一般式(a1)で表される単量体(A1)のAO付加モル数nは小さくなると硬化速度、分散性、粘性が低減される傾向にあり、nが大きくなるとこれらは増加する傾向にある。従って、目的とする性能に合わせてnを選べばよい。

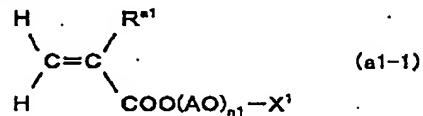
【0012】例えば、コンクリートの初期強度発現性を重視する場合は、 $80 \leq n$ であることが好ましく、より好ましくは $90 \leq n$ 、さらに好ましくは $100 \leq n$ 、最も好ましくは $110 \leq n$ である。また、 $300 < n$ では、分散性が低下し、製造の際の重合性も低下するので、より好ましくは $n \leq 200$ 、さらに好ましくは $n \leq 150$ 、特に好ましくは $n \leq 130$ である。

【0013】コンクリートの粘性低減を重視する場合は、 $2 \leq n \leq 100$ が好ましく、より好ましくは $5 \leq n \leq 8$ 、さらに好ましくは $5 \leq n \leq 50$ 、最も好ましくは $5 \leq n \leq 30$ である。

【0014】初期強度発現性と粘性低減を併せ持つことが必要な場合、nの大きなものと小さなものを共重合することが好ましく、特に単量体(A1)として、下記一般式(a1-1)で表される単量体(A1-1)及び下記一般式(a1-2)で表される単量体(A1-2)とを併用することが好ましい。

【0015】

【化5】



【0016】(式中、

R^{*1} : 水素原子又はメチル基

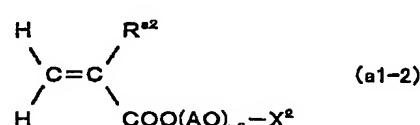
AO : 炭素数2~4のオキシアルキレン基又はオキシスチレン基、好ましくは炭素数2~3のオキシアルキレン基

n_1 : 12~300の数

X^1 : 水素原子又は炭素数1~18のアルキル基、好ましくは水素原子又は炭素数1~3のアルキル基を表す。)

【0017】

【化6】



【0018】(式中、

R^{*2} : 水素原子又はメチル基

AO : 炭素数2~4のオキシアルキレン基又はオキシスチレン基、好ましくは炭素数2~3のオキシアルキレン基

n_2 : 2~290の数(ただし、一般式(a1-1)中の n_1 との関係は、 $n_1 > n_2$ 且つ $(n_1 - n_2) \geq 10$ 、好ましくは ≥ 30 、更に好ましくは ≥ 50 である。)

X^2 : 水素原子又は炭素数1～18のアルキル基、好ましくは水素原子又は炭素数1～3のアルキル基を表す。）。

【0019】この場合、両者の平均重量比は、好ましくは $(A1-1)/(A1-2) = 0.1 \sim 8$ 、より好ましくは $0.2 \sim 2.5$ 、特に好ましくは $0.4 \sim 2$ の範囲にあることである。なお、この平均重量比は、反応に用いる全单量体の重量比の平均である。

【0020】また、单量体(A1-1)、(A1-2)と、(A2)との反応モル比 $[(A1-1) + (A1-2)]/(A2)$ は、好ましくは、変化前後の該モル比の少なくとも何れかが $0.02 \sim 4$ 、さらに好ましくは $0.05 \sim 2.5$ 、特に好ましくは $0.1 \sim 2$ の範囲にあることである。最も好ましくは、変化前後の該モル比が共に、これらの範囲にあることである。

【0021】このような条件の下で、 $12 \leq n_1 \leq 300$ 、 $2 \leq n_2 \leq 290$ 、 $n_2 + 10 \leq n_1$ であることが好ましく、より好ましくは $n_2 + 30 \leq n_1$ 、さらに好ましくは $n_2 + 50 \leq n_1$ であれば、両者の性能が顕著に発現する。さらに好ましくは $80 \leq n_1 \leq 300$ 、 $2 \leq n_2 < 50$ 、より好ましくは $100 \leq n_1 \leq 300$ 、 $2 \leq n_2 < 30$ 、特に好ましくは $110 \leq n_1 \leq 300$ 、 $2 \leq n_2 < 10$ から n_1 、 n_2 を選ぶことである。

【0022】また、共重合体混合物(A)の製造に用いられる一般式(a2)で表される单量体(A2)としては、(メタ)アクリル酸、クロトン酸等のモノカルボン酸系单量体、マレイン酸、イタコン酸、フマル酸等のジカルボン酸系单量体、又はこれらの無水物もしくは塩、例えばアルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩、アンモニウム塩、水酸基が置換されていてもよいモノ、ジ、トリアルキル(炭素数2～8)アンモニウム塩が好ましく、より好ましくは(メタ)アクリル酸、マレイン酸、無水マレイン酸、更に好ましくは(メタ)アクリル酸又はこれらのアルカリ金属塩である。

【0023】共重合体混合物(A)は、上記单量体(A1)、(A2)とを、好ましくは $(A1)/(A2) = 0.02 \sim 4$ の範囲のモル比で反応させて得られるが、これらのモル比(A1)/(A2)は反応途において少なくとも1回変化している。そして、本発明では、共重合体混合物(A)のうち、共重合体混合物(A-1)を製造するための全单量体に対する单量体(A2)の平均重量比 (X_I) と異なる平均重量比 (X_{II}) により得られた共重合体混合物(A-2)を併用することが好ましい。すなわち、共重合体混合物(A-2)は、上記单量体(A1)、(A2)とを、好ましくは $(A1)/(A2) = 0.02 \sim 4$ の範囲のモル比で反応させて得られた共重合体混合物であって、これらのモル比(A1)/(A2)は反応途において少なくとも1回変化されており、該共重合体混合物(A-2)を製造するための全单量体に対する单量体(A2)の平均重量比 (X_{II}) が、共重合体混合物(A-1)の平均重量比 (X_I) とは異なるものである。平均重量比は、[单量体(A2)の合計量/全单量体量] × 100(重量%)で表され、それぞれ $1 \sim 30$ (重量%)の範囲にあることが好ましい。な

お、以下この平均重量比を「(A2)平均重量比」という場合もある。また、この平均重量比 (X_I) 、 (X_{II}) は、少なくとも1.0(重量%)、更に少なくとも2.0(重量%)、特に少なくとも3.0(重量%)相違することが好ましい。なお、共重合体混合物(A-1)と(A-2)とで、製造に用いる单量体(A1)、(A2)の種類が異なっていても、本発明では平均重量比 (X_I) 、 (X_{II}) が異なっていればよいが、单量体(A1)、(A2)として同一の種類のものを用いるのが好ましい。

【0024】本発明では、共重合体混合物(A-1)の平均重量比 (X_I) が、1～30重量%、更に7～20重量%、特に8～16重量%であることが好ましい。そして、この共重合体混合物(A-1)を主剤として、配合系を組み立てるに、各性能のバランスのよいコンクリート減水剤を得られる。

【0025】本発明においては、共重合体混合物(A-2)として、(A2)平均重量比の異なる複数の单量体混合物からそれぞれ得られた複数の共重合体を用いることができる。実用的な面から、(A2)平均重量比の異なる1～3つの单量体混合物からそれぞれ得られた1～3つの共重合体混合物を用いるのが好ましい。共重合体混合物(A-2)として1つの共重合体混合物を用いる場合、すなわち全部で2つの共重合体混合物を使用する場合、便宜的にそれらを共重合体混合物(A_i)、(A_{ii})とし、これらの(A2)平均重量比をそれぞれ (X_i) 、 (X_{ii}) とすると、
 $5 \leq (X_i) < 8$ (重量%)
 $8 \leq (X_{ii}) \leq 16$

であることが好ましい。また、共重合体混合物(A-2)として2つの共重合体混合物を用いる場合、すなわち全部で3つの共重合体混合物を使用する場合、便宜的にそれらを共重合体混合物(A_i)、(A_{ii})、(A_{iii})とし、これらの(A2)平均重量比をそれぞれ (X_i) 、 (X_{ii}) 、 (X_{iii}) とすると、
 $5 \leq (X_i) < 8$ (重量%)
 $8 \leq (X_{ii}) \leq 16$ (重量%)
 $16 < (X_{iii}) \leq 30$ (重量%)

であることが好ましい。

【0026】(A2)平均重量比が異なる共重合体混合物が多数存在することで広い範囲のW/Cとコンクリート温度で良好な分散性と分散保持性が発現する。特に長時間にわたる分散保持性が安定になる。その結果、W/Cの変動や温度の変動にも十分対応できるセメント分散剤となる。

【0027】上記の通り、本発明のセメント分散剤は、上記单量体(A1)、(A2)とを、好ましくは $(A1)/(A2) = 0.02 \sim 4$ の範囲のモル比で反応させて得られた共重合体混合物(A-1)、好ましくは更に共重合体混合物(A-2)を含有するが、何れにおいても、これらのモル比(A1)/(A2)は反応途において少なくとも1回変化している。該モル比の変化は、増加、減少、それらの組み合わせの何れ

でもよい。該モル比を段階的ないし断続的に変化させる場合は、変化の回数は1～10回、特に1～5回が好ましい。また、該モル比を連続的に変化させる場合は直線的な変化、指数関数的な変化、その他の変化の何れでもよいが、変化の度合いは1分あたり0.0001から0.2、更に0.0005から0.1、特に0.001から0.05が好ましい。また、該モル比は、変化前後のモル比(A1)/(A2)の少なくとも何れかが0.02～4の範囲にあることが好ましく、特に変化前後のモル比(A1)/(A2)が共に0.02～4の範囲にあることが好ましい。また、前記したようにモル比の変化は種々の態様があるが、何れの場合も、全共重合反応における該モル比(A1)/(A2)の最大値と最小値の差が、少なくとも0.05、特に0.05～2.5の範囲にあることが好ましい。

【0028】本発明の共重合体混合物(A)は、(A1)/(A2)モル比を少なくとも1回変化させて重合する工程を有する製造方法により得られるが、具体的には、単量体(A1)の水溶液の滴下開始と同時に、単量体(A2)の滴下を開始し、それぞれのモル比が、所定範囲となるように滴下流量(重量部/分)を変化させて所定時間滴下する方法が挙げられる。この方法では、単量体(A1)/(A2)モル比の変化量(最大値と最小値の差)は、0.05～2.5が好ましく、より好ましくは0.1～2である。この方法のように反応途中で一回でもモル比を変化させることで得られた共重合体混合物(A)は、一定の(A1)/(A2)モル比で反応させて得られる共重合体より(A1)/(A2)モル比の分布が広い多数の共重合体の混合物であると推測される。

【0029】なお、単量体の総重量の30%以上、特には50～100%を上記のように滴下流量を変化させて製造することが好ましい。

【0030】重合反応は溶媒の存在下で行ってよい。溶媒としては、水、メタノール、エタノール、イソプロパノール、ブタノール等の低級アルコール；ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素；シクロヘキサン等の脂環式炭化水素；n-ヘキサン等の脂肪族炭化水素；酢酸エチル等のエステル類；アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類等を挙げることができる。これらの中でも、取り扱いが容易で、単量体、重合体の溶解性の点から、水、低級アルコールが好ましい。

【0031】共重合反応においては、重合開始剤を添加することができる。重合開始剤としては、有機過酸化物、無機過酸化物、ニトリル系化合物、アゾ系化合物、ジアゾ系化合物、スルフィン酸系化合物等を挙げることができる。重合開始剤の添加量は、単量体(A1)、単量体(A2)及び他の単量体の合計に対して0.05～50モル%が好ましい。

【0032】共重合反応においては、連鎖移動剤を添加することができる。連鎖移動剤としては、低級アルキルメルカプタン、低級メルカプト脂肪酸、チオグリセリン、チオリンゴ酸、2-メルカプトエタノール等を挙げる

ことができる。共重合反応の反応温度は、0～120°Cが好ましい。

【0033】得られた共重合体混合物は、必要に応じて、脱臭処理をすることができる。特に連鎖移動剤としてメルカプトエタノール等のチオールを用いた場合には、不快臭が重合体中に残存しやすいため、脱臭処理をすることが望ましい。

【0034】上記の製造方法により得られる共重合体混合物であって酸型のものは、酸型のままでもセメント用分散剤として適用することができるが、酸性によるエステルの加水分解を抑制する観点から、アルカリによる中和によって塩の形にすることが好ましい。このアルカリとしては、アルカリ金属又はアルカリ土類金属の水酸化物、アンモニア、モノ、ジ、トリアルキル(炭素数2～8)アミン、モノ、ジ、トリアルカノール(炭素数2～8)アミン等を挙げることができる。(メタ)アクリル酸系重合体をセメント用分散剤として使用する場合は、一部又は完全中和することが好ましい。本発明での共重合体混合物塩とは、この酸型の共重合体混合物を一部又は完全中和した塩のことをいう。なお、酸型の共重合体混合物には、単量体(A2)として一部塩を用いて得られる共重合体混合物も含まれる。

【0035】なお、上記の製造方法により得られる共重合体混合物の重量平均分子量〔ゲルパーミエーションクロマトグラフィー法、ポリエチレングリコール換算、カラム：G4000PWXL + G2500PWXL(東ソー(株)製)、溶離液：0.2Mリン酸緩衝液/アセトニトリル=7/3(体積比)〕は、セメント用分散剤として充分な分散性を得るために、10,000～200,000が好ましく、20,000～100,000が特に好ましい。

【0036】なお、更に、アクリロニトリル、(メタ)アクリルアミド、スチレン、(メタ)アクリル酸アルキル(水酸基を有していてもよい炭素数1～12のもの)エステル、スチレンスルホン酸等の共重合可能な単量体を併用してもよい。これらは全単量体中50重量%以下、更に30重量%以下の比率で使用できるが、0重量%が好ましい。

【0037】〔(B)成分〕(B)成分のうち、オキシカルボン酸は、グルコン酸、グルコヘプトン酸、アラボン酸、リンゴ酸及びクエン酸から選ばれる一種以上が好ましい。オキシカルボン酸の塩としては、ナトリウム塩、カリウム塩、カルシウム塩、マグネシウム塩、アンモニウム塩、トリエタノールアミン塩等の有機塩、無機塩が挙げられる。また、(B)成分のうち、糖類は、单糖類、オリゴ糖類及び多糖類から選ばれる一種以上の化合物が好ましい。单糖類は、グルコース、フラクトース、ガラクトース、サッカロース、キシロース、アピトース、リボース、異性化糖等が、オリゴ糖としては、二糖類、三糖類、デキストリン等が挙げられる。また、これら单糖類、オリゴ糖類を含む糖蜜類が挙げられる。また、(B)

成分のうち、糖アルコールはソルビトールが好ましい。
【0038】(B)成分としては、オキシカルボン酸又はその塩、糖類が好ましく、糖類が特に好ましい。コンクリート温度が30°Cを超える過酷な条件では、サッカロース、グルコース等の单糖類、グルコン酸等のオキシカルボン酸又はその塩が好ましい。

【0039】【セメント分散剤】本発明のセメント分散剤においては、セメント組成物の分散性、材料分離抵抗性、強度発現性、汎用性等が良好に発現すれば、上記共重合体混合物(A)〔以下(A)成分ともいう〕と(B)成分とを任意の比率で併用できる。ただし、(B)成分の量は、セメント組成物の凝結遲延による強度発現性を加味して決めることが望ましく、具体的な両者の重量比は、(A)成分/(B)成分=100/1~100/50が好ましく、100/3~100/40がより好ましく、100/3~100/30が更に好ましい。

【0040】(A)成分と(B)成分は、コンクリートに対し、予め両者を混合してから添加しても、別々に添加してもよく、先に混練水で稀釀してから添加してもよい。

【0041】本発明のセメント分散剤には、前記(A)成分で示した单量体(A1)と单量体(A2)とをモル比を変化させずに共重合して得られた共重合体(C-1)を併用することができる。共重合体(C-1)の製造に用いる单量体は前記单量体(A1)と单量体(B2)で例示したものが挙げられる。共重合体(C-1)は一般式(a1)中のnにより、性能が異なるため、(A)成分と(B)成分の種類や配合量を考慮して、要求特性に適当なnを選定する。具体的には、

(1) 一般式(a1)中のnが1以上50未満の单量体を用いた共重合体(C-1-i)

(2) 一般式(a1)中のnが50以上110未満の单量体を用いた共重合体(C-1-ii)

(3) 一般式(a1)中のnが110以上300以下の单量体を用いた共重合体(C-1-iii)

が挙げられ、それぞれの性能や用途を考慮して(A)成分と(B)成分と併用すればよい。

【0042】また、本発明のセメント分散剤には、下記の一般式(c1)で表される单量体の少なくとも1種(C')と、マレイン酸又はその塩もしくは無水物(C'')とを共重合させて得られる共重合体(C-2)を併用してもよい。共重合体(C-2)の重量平均分子量は、300~300,000が好ましく、5000~100,000がより好ましい。この分子量は(A)成分と同様に測定される。共重合体(C-2)は、マリアリムEKM、マリアリムAKM(共に日本油脂社)、スーパー200(電気化学社)の商品名で市販されているものを使用することもできる。

$R^{c1}O(R^{c2}O)_xR^{c3}$ (c1)

(式中、

R^{c1} : 炭素数2~5のアルケニル基、好ましくはビニル基、アリル基、メタリル基、より好ましくはアリル基

R^{c2} : 炭素数2~3、好ましくは2のアルキレン基

R^{c3} : 水素原子又は炭素数1~3のアルキル基、好ましくはメチル基

r: 2~150、好ましくは2~90、より好ましくは10~60、更に好ましくは20~50の数を表す。)。

【0043】これら共重合体(C-1)、(C-2)〔以下、(C)で表す〕の使用量は、(A)成分と(B)成分の量を勘案して適宜決定すればよいが、(A)成分の特長を主とする場合は、 $[(C)/(A+(C))] \times 100$ が0超50未満(重量%)が好ましく、より好ましくは0超30未満(重量%)、より好ましくは0超20未満(重量%)である。また、共重合体混合物(A)と共重合体(C)の相互の効果を勘案して $[(A)/(A+(C))] \times 100$ が0超50未満(重量%)の比率で用いることもでき、この場合、より好ましくは0超30未満(重量%)、より好ましくは0超20未満(重量%)である。

【0044】また、本発明のセメント分散剤には、メラミンスルホン酸ホルマリン縮合物(C-3)を併用してもよい。メラミンスルホン酸ホルマリン縮合物の水溶性塩は、メラミンにホルムアルデヒドを反応させて得られたN-メチロール化メラミンに重亜硫酸塩を反応させてメチロール基の一部をスルホメチル化し、次いで酸を加えてメチロール基を脱水縮合させてホルマリン縮合物とし、アルカリで中和して得られる公知の分散剤である(例えば特公昭63-37058号公報参照)。アルカリとしては、アルカリ金属又はアルカリ土類金属の水酸化物、アンモニア、モノ、ジ、トリアルキル(炭素数2~8)アミン、モノ、ジ、トリアルカノール(炭素数2~8)アミン等を挙げることができる。市販品として、マイティ150V-2(花王(株)製)、SMF-PG(日産化学工業(株))、メルフロー(三井化学(株))、メルメントF-10(昭和電工(株)製)等がある。(C-3)の分子量は、1000~10万、更に5000~5万、特に5000~2万が好ましい(ゲルバーミエーションクロマトグラフィー法、ポリスチレンスルホン酸換算)。また、(C-3)と上記共重合体混合物(A)との重量比は、(A)/(C-3)=100/1~100/100が好ましく、100/5~100/50がより好ましく、100/5~100/30がより好ましい。

【0045】また、増粘性に富む、上記以外の水溶性高分子(C-4)を併用することもできる。水溶性高分子としては、下記(C-4-1)~(C-4-8)から選ばれる少なくとも一種が好ましい。

(C-4-1)非イオン性セルロースエーテル、(C-4-2)アクリル酸共重合体、(C-4-3)ポリアルキレングリコール、(C-4-4)醸酵により得られる多糖類、(C-4-5)キサンタンガム、(C-4-6)炭素数6~30の一価アルコール又は炭素数6~30の一価メルカプタン又は炭素数6~30のアルキルを有するアルキルフェノール又は炭素数6~30のアミン又は炭素数6~30のカルボン酸に、アルキレンオキサイドを平均10~1000モル付加したアルキレンオキサイド誘

導体、(C-4-7)炭素数6～30の一価アルコール又は炭素数6～30の一価メルカプタン又は炭素数6～30のアルキルを有するアルキルフェノールに、アルキレンオキサイドを平均10～1000モル付加したアルキレンオキサイド誘導体と、エポキシ基を1個以上有する化合物との反応生成物、(C-4-8)多糖類又はそのアルキル化もしくはヒドロキシアルキル化誘導体の一部又は全部の水酸基の水素原子が、炭素数8～40の炭化水素鎖を部分構造として有する疎水性置換基(P)と、スルホン酸基、カルボキシル基、リン酸基及び硫酸エステル基並びにこれらの塩からなる群から選ばれる一種以上の基を部分構造として有するイオン性親水性基(Q)で置換されてなる多糖誘導体。

【0046】水溶性高分子(C-4)と(A)成分の重量比は、上記(C-4-1)、(C-4-2)、(C-4-4)、(C-4-6)、(C-4-7)を用いる場合、両者の重量比は、(A)/(C-4)=100/0.02～100/1000が好ましく、100/0.2～100/1000がより好ましい。また、上記(C-4-3)を用いる場合、両者の重量比は、(A)/(C-4)=100/2～100/5000が好ましく、100/2～100/3000がより好ましい。また、上記(C-4-5)、(C-4-8)を用いる場合、両者の重量比は、(A)/(C-4)=100/0.02～100/100が好ましく、100/0.2～100/20がより好ましく、100/0.2～100/10が特に好ましい。

【0047】本発明のセメント分散剤は、その他の添加剤(材)を含有することもできる。例えば、樹脂石鹼、飽和もしくは不飽和脂肪酸、ヒドロキシステアリン酸ナトリウム、ラウリルサルフェート、アルキルベンゼンスルホン酸(塩)、アルカンスルホネート、ポリオキシアルキレンアルキル(フェニル)エーテル、ポリオキシアルキレンアルキル(フェニル)エーテル硫酸エステル(塩)、ポリオキシアルキレンアルキル(フェニル)エーテルリン酸エステル(塩)、蛋白質材料、アルケニル

コハク酸、 α -オレフィンスルホネート等のAE剤；珪素化マグネシウム、リン酸又はその塩、ホウ酸エステル等の無機系遮延剤；アミノカルボン酸又はその塩、アルカリ可溶タンパク質、フミン酸、タンニン酸、フェノール、多価アルコール、ホスホン酸及びその誘導体等の有機系遮延剤；起泡剤；増粘剤；珪砂；AE減水剤；塩化カルシウム、亜硝酸カルシウム、硝酸カルシウム、臭化カルシウム、沃化カルシウム等の可溶性カルシウム塩、塩化鉄、塩化マグネシウム等の塩化物等、硫酸塩、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、炭酸塩、チオ硫酸塩、磷酸塩、酸化亜鉛等の防錆剤；(メタ)アクリル酸アルキル等の高分子エマルジョンが挙げられる。

【0048】本発明のセメント分散剤は、生コンクリート、コンクリート振動製品分野の外、セルフレベリング用、耐火物用、プラスター用、石膏スラリー用、軽量又は重量コンクリート用、AE用、補修用、プレパックド用、トレーミー用、グラウト用、寒中用等の種々のコンクリートの何れの分野においても有用である。本発明のセメント分散剤は、セメントに対して0.01～5.0重量%(固体分として)、特に0.05～2.0重量%の比率で使用されるのが好ましい。

【0049】

【実施例】<共重合体混合物(A)>表1及び表2に示す共重合体混合物を製造した。その際、単量体(A1)と(A2)のモル比(A1)/(A2)を反応途中において変化させた。

【0050】

【表1】

共重合体 混合物	単量体(A1)		単量体 (A2)	滴下時間 (分)	(A1)/(A2) モル比 ^{*1}	(A1)/(A1')/(A2) 重量比	単量体混合物 滴下分率 (重量%)	(A2) 平均重量比 ^{*2}
	(A1')	(A1'')						
A-I	MPEGMM(120)	MPEGMM(9)	MAA	0～55	0.36	55.0/28.8/16.2	61.1	13.9
	MPEGMM(120)	MPEGMM(9)	MAA	55～75	0.59	55.0/33.7/11.3	22.2	
	MPEGMM(120)	MPEGMM(9)	MAA	75～90	0.83	55.0/36.3/8.7	16.7	
A-II	MPEGMM(120)	MPEGMM(9)	MAA	0～55	0.37	60.0/25.6/14.4	61.1	12.3
	MPEGMM(120)	MPEGMM(9)	MAA	55～75	0.59	60.0/29.8/10.1	22.2	
	MPEGMM(120)	MPEGMM(9)	MAA	75～90	0.83	60.0/32.3/7.7	16.7	
A-III	MPEGMM(120)	MPEGMM(9)	MAA	0～45	1.13	55.0/38.4/8.8	50.0	7.3
	MPEGMM(120)	MPEGMM(9)	MAA	45～90	0.93	55.0/37.1/7.9	50.0	

*1: [(A1')+(A1'')]/(A2)のモル比(以下同様)

*2: [(A2)の全量]/[(A1')の全量+(A1'')の全量+(A2)の全量]の重量比(以下同様)

【0051】

【表2】

共重合体 混合物	单量体(A1)		单量体 (A2)	滴下時間 (分)	(A1)/(A2) モル比	(A1)/(A1')/(A2) 重量比	单量体混合物 滴下分率 (重量%)	(A2) 平均重量比
	(A1')	(A1")						
A-I-Na	MPEGMM(120)	MPEGMM(9)	MAA	0~55	0.36	55.0/28.6/16.2	61.1	13.9
	MPEGMM(120)	MPEGMM(9)	MAA	55~75	0.59	55.0/33.7/11.3	22.2	
	MPEGMM(120)	MPEGMM(9)	MAA	75~90	0.83	55.0/36.3/8.7	18.7	
A-II-Na	MPEGMM(120)	MPEGMM(9)	MAA	0~55	0.37	60.0/25.8/14.4	61.1	12.3
	MPEGMM(120)	MPEGMM(9)	MAA	55~75	0.59	60.0/29.8/10.1	22.2	
	MPEGMM(120)	MPEGMM(9)	MAA	75~90	0.83	60.0/32.3/7.7	16.7	
A-III-Na	MPEGMM(120)	MPEGMM(9)	MAA	0~45	1.13	55.0/38.4/6.6	50.0	7.3
	MPEGMM(120)	MPEGMM(9)	MAA	45~90	0.83	55.0/37.1/7.9	50.0	
A-IV-Na	MPEGMM(9)	—	MAA	0~15	0.43	71.2/-/28.8	16.7	22.0
	MPEGMM(9)	—	MAA	15~90	0.67	79.4/-/20.8	83.3	

【0052】(注)表1及び表2中、MPEGMMは、メトキシポリエチレングリコールモノメタクリレートの略であり、()内の数字はエチレンオキシド平均付加モル数である(以下同様)。また、MAAはメタクリル酸である(以下同様)。また、表2中、「-Na」はナトリウム塩であることを意味する。なお、表1、2中の共重合体混合物は以下の製造例に準じて製造した。

【0053】<製造例1:共重合体混合物A-I及びA-I-Naの製造>ガラス製反応容器に水329.9重量部を仕込み、窒素置换後、窒素雰囲気下で78°Cまで昇温した。次に、MPEGMM(120)の60%水溶液216.4重量部、MPEGMM(9)の90%水溶液75.5重量部、メタクリル酸38.3重量部の混合液と5%過硫酸アンモニウム水溶液27.7重量部と5%-2-メルカブトエタノール水溶液30.8重量部とを55分で滴下し、MPEGMM(120)の60%水溶液78.7重量部、MPEGMM(9)の90%水溶液32.1重量部、メタクリル酸9.7重量部の混合液と5%過硫酸アンモニウム水溶液8.2重量部と5%-2-メルカブトエタノール水溶液9.2重量部とを20分で滴下し、更にMPEGMM(120)の60%水溶液59.0重量部、MPEGMM(9)の90%水溶液26.0重量部、メタクリル酸5.6重量部の混合液と5%過硫酸アンモニウム水溶液5.4重量部と5%-2-メルカブトエタノール水溶液6.0重量部とを15分で滴下した。滴下時間ごとのモル比(A1)/(A2)を表2に示す。滴下終了後、60分間78°Cで熟成させた後、5%過硫酸アンモニウム水溶液20.7重量部を5分で添加した。更に120分間78°Cで熟成し、重合反応を完結させ、表1に示す共重合体混合物A-Iを得た。

【0054】さらに、48%水酸化ナトリウム水溶液20.8重量部を加えて中和し、表2に示す共重合体混合物A-I-Naを得た。この共重合体混合物A-I-Naの5重量%水溶

液のpH(20°C)は5.9であった。

【0055】なお、表1及び表2において、(A1)/(A2)のモル比を2回変化させた共重合体混合物A-II、A-II-Naは、この製造例1に準じて製造した。

【0056】<製造例2:共重合体混合物A-IV-Naの製造>温度計、攪拌機、滴下ロート、窒素導入管、及び還流冷却器を備えたガラス製反応容器に水423重量部を仕込み窒素置換を行った。続いて窒素雰囲気下で70°Cまで昇温した後、MPEGMM(9)を44.9重量部、メタクリル酸18.2重量部を混合した滴下用单量体液(1)と5%-2-メルカブトエタノール水溶液14.2重量部と5%過硫酸アンモニウム水溶液13.8重量部の3液を同時に15分間で滴下し、次いで、MPEGMM(9)を250.5重量部、メタクリル酸65.2重量部を混合した滴下用单量体液(2)と5%-2-メルカブトエタノール水溶液59.2重量部と5%過硫酸アンモニウム水溶液57.6重量部の3液を75分間で滴下し合計90分間で滴下を終了させた。滴下終了後、同温で1時間熟成し5%過硫酸アンモニウム水溶液21.4重量部を10分かけて滴下した後、70°Cで2時間熟成させ重合反応を完結させた。さらに48%水酸化ナトリウム水溶液57重量部を加えて中和し、表2に示す共重合体混合物A-IV-Naを得た。この共重合体混合物A-IV-Naの5重量%水溶液のpHは6.0(20°C)であった。

【0057】なお、表1及び表2において、(A1)/(A2)のモル比を1回変化させた共重合体混合物A-III、A-III-Naは、この製造例2に準じて製造した。

【0058】<(B)成分>表3に示す(B)成分を使用した。

【0059】
【表3】

B-I	グルコン酸ナトリウム
B-II	グルコース
B-III	サッカロース
B-IV	デキストリン (パインデックス3、松谷化学)
B-V	サッカロースとケン酸の等量(重量比)混合物
B-VI	リンゴ酸
B-VII	ソルビトール

【0060】<共重合体(C)>表4に示す共重合体を製造した。その際、単量体(C1)と(C2)の重量比は一定とした。

【0061】
【表4】

共重合体	単量体(C1)	単量体(C2)	(C2)重量比 ^{*1}
C-I	MPEGMM(9)	MAA	22.0
C-II	MPEGMM(75)	MAA	9.2
C-III	MPEGMM(120)	MAA	12.6
C-IV	MPEGMM(120)	MAA	6.0
C-V	AE	MA	6.0
C-VI	マイティ150V-2 (メラミンスルホン酸ホルマリン縮合物、花王(株))		
C-VII	オクタデシル(置換度0.0032)-3-スルホ-2-ヒドロキシプロピル(置換度0.332)-ヒドロキシエチルセルロース		
C-VIII	オレイルアルコールのエチレンオキサイド平均200モル付加物		
C-IX	C-IVとビニルシクロヘキセンジエボキシドとの反応物		
C-X	ホリエチレングリコール(重量平均分子量20000)		

* 1:(C2)/[(C1)+(C2)]の重量比

【0062】(注)表4中、AEはメトキシポリエチレングリコール(n=40)モノアリルエーテルの略であり、MAは無水マレイン酸、MAAはメタクリル酸である。

【0063】<コンクリート試験条件>

(1) 材料

W=水道水

C=普通ポルトランドセメント(比重=3.16)

LC=石灰石微粉末(比重=2.70、ブレーン値=5200)

細骨材=関東君津産(比重=2.63)

粗骨材=茨城産砂骨(比重=2.62)

W/C=(Wの単位重量/Cの単位重量)×100%

s/a=[細骨材容積/(細骨材容積+粗骨材容積)]

×100%

(2) 配合

上記材料により調製したコンクリートの配合を表5に示す。

【0064】

【表5】

	W/(C+LS) (重量%)	s/a (体積%)	W (kg/m ³)	C (kg/m ³)	LS (kg/m ³)
配合 I	42.5	48.0	170	400	0
配合 II	33.0	49.0	165	350	150

【0065】(3) 性能評価

コンクリート30リットル分の材料と分散剤を、強制2軸ミキサー(50リットル)に投入し、90秒間混練し、排出直後の以下の性能を評価した。また、配合Iは室温26°C(コンクリート温度28°C)で、配合IIは室温31°C(コンクリート温度33°C)で実施した。なお、評価方法は、配合I、IIで以下のように変えた。結果を表6、7に示すが、表6は表5のコンクリート配合Iに対して、表7は表5のコンクリート配合IIに対して実施した結果である。

【0066】(3-1) <配合Iによる評価>

(3-1-1) 添加率

初期スランプ値(JIS-A1101)が23±1cmになるのに要する分散剤固形分の総粉体に対する添加率を測定する。数値が小さい程、分散性が良い。

(3-1-2) 保持性

初期スランプ値に対する、60分後のスランプ値の百分率。数値が大きい程、分散保持性が良い。

(3-1-3) 流下時間

スランプ値を測定した後のコンクリートから目開き5mmの篩で粗骨材を分離して得たモルタルを、ステンレス鋼(SUS304)を加工して作製した図1の形状の装置に、下部排出開口を閉じた状態で充填し上部投入開口の面で擦り切った後、下部排出開口を開放してモルタルを自然流下させ、上部投入開口から目視で観察したときにモルタルの少なくとも一部に孔が確認されるまでの時間(流下時間)を測定し、これを粘性の評価に用いた。流下時間

が短いほどコンクリートの粘性が低く、材料分離抵抗性が弱い。

【0069】(3-1-4) 硬化時間

流下時間を測定したモルタルに対して、ASTM-C403法により、終結時間を測定した。

【0070】(3-2) <配合IIによる評価>

(3-2-1) 添加率

スランプフロー値〔高流動コンクリート施工指針(コンクリートライブラリー93)〕650±10mmとなるのに要する分散剤固形分の総粉体に対する添加率を測定する。数値が小さい程、分散性が良い。

(3-2-2) 保持性

初期スランプフロー値に対する、60分後のスランプ値の百分率。数値が大きい程、分散保持性が良い。

(3-2-3) 流下時間

スランプフロー値650±10mmのコンクリートから目開き5mmの篩で粗骨材を分離して得たモルタルを、ステンレス鋼(SUS304)を加工して作製した図1の形状の装置に、下部排出開口を閉じた状態で充填し上部投入開口の面で擦り切った後、下部排出開口を開放してモルタルを自然流下させ、上部投入開口から目視で観察したときにモルタルの少なくとも一部に孔が確認されるまでの時間(流下時間)を測定し、これを粘性の評価に用いた。流下時間が短いほどコンクリートの粘性が低く、材料分離抵抗性が弱い。

【0073】

【表6】

		共重合体混合物(A)				(B)成分		共重合体(C)		添加率 (%)	保持性 (%)	流下時間 (秒)	硬化時間 (時一分)
		種類	重量%	種類	重量%	種類	重量%	種類	重量%				
比較例	1-1	A-II (X=12.3)	100	—	—	—	—	—	—	0.23	81	17.5	5-30
	1-2	—	—	—	—	B-III	7.5	C-I (Y=22.0)	92.5	0.27	75	15.9	9-00
	1-3	—	—	—	—	B-III	7.5	C-IV (Y=8.0)	82.5	0.24	72	20.0	6-05
実施例	1-1	A-II (X=12.3)	82.5	—	—	B-III	7.5	—	—	0.25	80	18.5	6-15
	1-2	A-II (X=12.3)	91.0	—	—	B-V	8.0	—	—	0.25	78	17.1	6-20
	1-3	A-II (X=12.3)	89.5	—	—	B-II	10.5	—	—	0.25	78	18.3	6-15
	1-4	A-II (X=12.3)	88.0	—	—	B-I	12.0	—	—	0.26	78	18.5	6-10
	1-5	A-II (X=12.3)	88.5	—	—	B-VII	13.5	—	—	0.27	75	18.8	6-20
	1-6	A-II (X=12.3)	85.0	—	—	B-IV	15.0	—	—	0.27	76	17.8	6-15
	1-7	A-II (X=12.3)	80.0	—	—	B-IV	25.0	—	—	0.27	81	18.7	7-05
	1-8	A-II (X=12.3)	85.0	—	—	B-IV	35.0	—	—	0.30	86	19.3	7-40
	1-9	A-II (X=12.3)	57.5	A-III (X=7.3)	35.0	B-III	7.5	—	—	0.27	85	18.6	6-05
	1-10	A-II (X=12.3)	45.0	A-III (X=7.3)	45.0	B-III	10.0	—	—	0.28	90	18.9	6-15
	1-11	A-II-Na (X=12.3)	92.5	—	—	B-III	7.5	—	—	0.28	83	18.4	6-15
	1-12	A-II-Na (X=12.3)	89.5	—	—	B-II	10.5	—	—	0.25	77	18.4	6-15
	1-13	A-II-Na (X=12.3)	88.0	—	—	B-I	12.0	—	—	0.26	78	18.7	6-10
	1-14	A-I-Na (X=13.9)	57.5	A-III-Na (X=7.3)	35.0	B-III	7.5	—	—	0.27	84	18.9	6-05
	1-15	A-I-Na (X=13.9)	65.0	A-IV-Na (X=22.0)	25.0	B-III	10.0	—	—	0.29	90	17.0	6-45

【0074】表中、Xは、共重合体混合物(A)の製造の際の全单量体に対する单量体(A2)の平均重量比、Yは、共重合体(C)の製造の際の全单量体に対する单量体(C2)の平均重量比である(以下同様)。

【0075】比較例1-1から、(A)成分単独では、コンクリート温度28°Cの場合に保持性が十分でないことがわかる。また、比較例1-2から、EO付加モル数の小さい共重合体(C)に(B)成分を併用すると保持性は比較例1-1よりも向上するが、硬化時間が低下することがわかる。また、比較例1-3から、EO付加モル数の大きい共重合体(C)に(B)成分を併用すると保持性は比較例1-1よりも向上す

るが、コンクリートの粘度の増大が大きく、生コンクリート用途ではポンプ圧送性が低下するおそれがあることがわかる。一方、実施例1-1～1-15から、(A)成分に(B)成分を併用すると、保持性が改善され、且つコンクリートの粘性を増大させることなく硬化時間の遅延が最小限に抑制されることがわかる。特に、実施例1-9、1-10、1-14、1-15から、(A)成分として平均重量比Xが異なるものを併用すると、他の性能を安定に維持しながら、保持性を改善できることがわかる。

【0076】

【表7】

比 較 例	共重合体混合物(A)				(B)成分		共重合体(C)				添加率 (%)	保持性 (%)	流下時間 (秒)	
	種類	重量%	種類	重量%	種類	重量%	種類	重量%	種類	重量%				
2-1	A-I (X=13.9)	60	A-III (X=7.3)	35	—	—	C-III (Y=12.6)	5	—	—	0.23	50	12.5	
実 施 例	2-1	A-I (X=13.9)	50	A-III (X=7.3)	30	B-III	15	C-III (Y=12.6)	5	—	—	0.26	80	13.8
	2-2	A-I (X=13.9)	47	A-III (X=7.3)	21	B-III	16	C-III (Y=12.6)	5	C-I (Y=22.0)	11	0.26	78	12.8
	2-3	A-I (X=13.9)	47	A-III (X=7.3)	21	B-III	16	C-III (Y=12.6)	5	C-II (Y=9.2)	11	0.24	75	13.1
	2-4	A-I (X=13.9)	49	A-III (X=7.3)	27	B-III	12	C-III (Y=12.6)	4	C-V (Y=6.0)	8	0.26	84	13.1
	2-5	A-I (X=13.9)	49	A-III (X=7.3)	27	B-III	12	C-III (Y=12.6)	4	C-VI	8	0.29	88	14.3
	2-6	A-I (X=13.9)	54	A-III (X=7.3)	28	B-III	13	C-III (Y=12.6)	3.99	C-VII	0.01	0.26	80	17.0
	2-7	A-I (X=13.9)	54	A-III (X=7.3)	29	B-III	12	C-III (Y=12.6)	4.2	C-VIII	0.8	0.26	81	16.1
	2-8	A-I (X=13.9)	53.9	A-III (X=7.3)	29	B-III	12.4	C-III (Y=12.6)	4.1	C-IX	0.6	0.26	80	15.3
	2-9	A-I (X=13.9)	52	A-III (X=7.3)	28	B-III	12	C-III (Y=12.6)	4	C-X	4	0.26	81	14.9
	2-10	A-I-Na (X=13.9)	54	A-III-Na (X=7.3)	29	B-III	13	C-III (Y=12.6)	3.99	C-VII	0.01	0.26	82	15.3

【0077】比較例2-1から、(A)成分とE付加モル数の大きい共重合体(C)の併用系では、コンクリート温度が3°Cになると保持性の低下が著しいことがわかる。一方、実施例2-1～2-6から、比較例2-1の系に(B)成分を併用すると、保持性を改善できることがわかる。特に、実施例2-2～2-9から、実施例2-1の系に、更に公知の分散剤や水溶性高分子を併用しても、優れた保持性の改善効果が得られることがわかる。また、実施例2-10から、共

重合体混合物のナトリウム塩を使用した場合にも良好な結果が得られることがわかる。

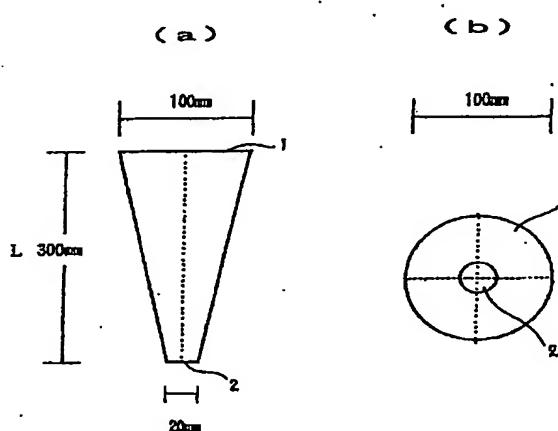
【図面の簡単な説明】

【図1】実施例で流下時間の測定に用いた装置を示す概略図

【符号の説明】

1…上部投入開口
2…下部排出開口

【図1】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. 7	識別記号	F I	マーク (参考)
C 0 4 B	24/06	C 0 4 B	24/06
	24/10		24/10
	24/38		24/38
C 0 8 F	8/44	C 0 8 F	8/44
	220/28		220/28
	290/06		290/06
// C 0 4 B	103:40	C 0 4 B	103:40

(72) 発明者 倭 富士桜
和歌山県和歌山市湊1334 花王株式会社研
究所内

F ターム(参考) 4J027 AC02 AC03 AC04 AC06 BA04
BA06 CA10 CA24 CA29 CB02
CB03 CB09 CC02
4J100 AE18P AJ01Q AJ02Q AJ08Q
AJ09Q AK03Q AK08Q AK13Q
AK19Q AK20Q AK21Q AK24Q
AK25Q AK26Q AK31Q AK32Q
AL08P AL41P BA03P BA08P
CA04 FA34 HA31 HB39 HB43
HC43 HC44 HC45 HC47 HE05
HE12 HG23 JA15 JA67